

THÈSE

présentée à l'Ecole Supérieure de Pharmacie

POUR OBTENIR

le Diplôme de Docteur de l'Université

(Mention Pharmacie)

PAR

VILMIN, Pol

Pharmacien de 1^{re} Classe

Préparateur de Chimie à l'Ecole Supérieure de Pharmacie

Né le 3 Août, 1889 à Bar-le-Duc (Meuse)

ACTION DES TRICHLORURE ET TRIBROMURE D'ARSENIC SUR LES AMINES, QUELQUES ALCALOÏDES, L'ANTIPYRINE ET L'AMMONIAQUE

Soutenue le lundi, 27 avri. 1914, devant le Jury d'Examen :

EXAMINATEURS DE LA THÈSE	{	MM. FAVREL, professeur . . .	Président.
		SARTORY, chargé de cours	Juges.
		GIRARDET, agrégé	

BAR-LE-DUC

IMPRIMERIE COMTE-JACQUET, FACDOUEL, DIR.
58, Boulevard de la Rochelle, 58

1914

THÈSE

présentée à l'Ecole Supérieure de Pharmacie

POUR OBTENIR

le Diplôme de Docteur de l'Université

(Mention Pharmacie)

PAR

VILMIN, Pol

Pharmacien de 1^{re} Classe

Préparateur de Chimie à l'Ecole Supérieure de Pharmacie

Né le 3 Août 1889 à Bar-le-Duc (Meuse)

ACTION DES TRICHLORURE
ET TRIBROMURE D'ARSENIC
SUR LES AMINES,
QUELQUES ALCALOÏDES,
L'ANTIPYRINE ET L'AMMONIAQUE

Soutenue le lundi, 27 avril 1914, devant le Jury d'Examen :

EXAMINATEURS DE LA THÈSE	{	MM. FAVREL, professeur . . .	Président.
		SARTORY, chargé de cours	Juges.
		GIRARDET, agrégé	

BAR-LE-DUC

IMPRIMERIE COMTE-JACQUET, FACDOUEL, DIR.
58, Boulevard de la Rochelle, 58

1914



UNIVERSITÉ DE NANCY

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

Directeur : M. BRUNTZ, I O, ★.

Assesseur : M. FAVREL, I O.

Professeurs :

MM. BRUNTZ, I O, ★.	Matière médicale.
FAVREL, I O.	Chimie.
GRÉLOT, I O.	Pharmacie galénique.
GUÉRIN, I O.	Toxicologie et analyse chimique.
LAVIALLE, Chargé du Cours . . .	Histoire naturelle.
SARTORY, A O, ★. Chargé du Cours.	Pharmacie chimique.

Agrégé :

M. GIRARDET, A O.	Chimie et toxicologie.
---------------------------	------------------------

Chargés de Cours :

MM. FAVREL, I O.	Chimie minérale.
GRÉLOT, I O.	Hydrologie.
GIRARDET, A O.	Physique.
HOLLANDE.	Histoire naturelle.
SARTORY, A O, ★.	Microbiologie.
DAMIENS	Chimie biologique.
VERNIER	Hygiène.

Chefs de Travaux :

MM. GIRARDET, A O.	Chimie, analyse chimique et toxicologie.
HOLLANDE.	Micrographie.
ROCHE.	Pharmacie.
PILLOT, chargé des travaux. . . .	Physique.

Secrétariat :

MM. COIFFARD, I O, Secrétaire.
PAQUIER, ★, A O, Commis.

Secrétaire honoraire : M. F. LAMBERT DES CILLEULS, ★, M. I O.

L'Ecole a arrêté que les opinions émises dans les dissertations qui lui sont présentées doivent être considérées comme propres à leurs auteurs, et qu'elle n'entend ni les approuver ni les imputer.

MEIS ET AMICIS

A MONSIEUR FAVREL

PROFESSEUR DE CHIMIE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

Hommage de profonde reconnaissance

A MESSIEURS LES PROFESSEURS
DE L'ECOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

Hommage de profond respect

HISTORIQUE ET INTRODUCTION

Depuis plus de cinquante ans, l'aniline surtout, et aussi les amines en général ont été étudiées dans leurs rapports avec les sels métalliques.

Ainsi tels, parmi ces travaux, ont trait aux chlorures de bismuth et de bismuthyle ⁽¹⁾ dans leur action sur les aniline, toluidines, phénylhydrazines et pyridine.

Je signalerai de même les recherches sur les modes de réactions des pentachlorure ⁽²⁾ et pentabromure d'antimoine ⁽³⁾ sur les bases tertiaires : pyridine, quino-
léine, diméthylaniline ; des trichlorure et triiodure d'an-
timoine ⁽⁴⁾ sur l'aniline et tout récemment, en 1911, du
trichlorure d'antimoine ⁽⁵⁾ sur l'aniline, les para et or-
thotoluidines, la chloraniline.

C'est l'analogie de l'arsenic et de l'antimoine, partant de leurs sels trichlorés et tribromés, qui m'a conduit à faire l'étude des trichlorure et tribromure d'arsenic dans la façon dont ils se comportent à l'égard des amines pri-

(1) Hugo SCHIFF. — Chemisches Centralblatt. 1901, 1.

(2) ROSENHEIM et STELMANN. — Combinaison du pentachlorure d'antimoine avec la pyridine, quinoléine et diméthylaniline. — Ber. Deuts. Chem. Ges. 1901, 3, 3.377.

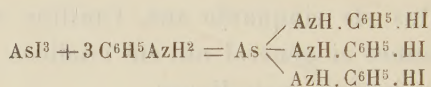
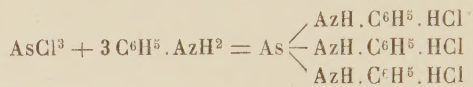
(3) ROSENHEIM et STELMANN. — Combinaison du pentabromure d'antimoine avec la pyridine, quinoléine et diméthylaniline. — Ber. Deuts. Chem. Ges. 1901, 3, 3.778.

(4) Hugo SCHIFF. — Combinaisons des trichlorure et triiodure d'antimoine avec l'aniline. — Ber. Deuts. Chem. Ges. 1901, 1.

(5) Hugo SCHIFF. — Combinaisons du trichlorure d'antimoine avec l'aniline, para et orthotoluidines, chloraniline. — Chemisches Centralblatt. 1911, 2.

maires, secondaires et tertiaires des séries grasse et aromatique.

En 1863 déjà, **H. Schiff** ⁽¹⁾ décrivit les résultats de l'action des trichlorure et triiodure d'arsenic sur l'aniline. Il représentait cette réaction par les équations suivantes :



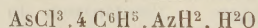
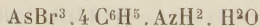
Il considérait ainsi que le produit obtenu — trois molécules d'amine réagissant sur une seule molécule de chlorure ou iodure d'arsenic — représentait une base, dont trois fonctions étaient saturées et reliées chacune à une molécule d'acide chlorhydrique.

Leeds ⁽²⁾, après Schiff, admettait que l'aniline et le trichlorure d'arsenic donnaient simplement naissance à un produit d'addition, tel que :



En 1888, **Willy Landau** ⁽³⁾ essaya les combinaisons des amines et du tribromure d'arsenic, mais s'attachant surtout à l'aniline dont il étudia aussi les rapports avec AsCl^3 .

A ces combinaisons, il attribuait les formules :



ce qu'il obtenait non plus en faisant réagir les constituants

(1) H. SCHIFF. — Comptes rendus, 56, 1095.

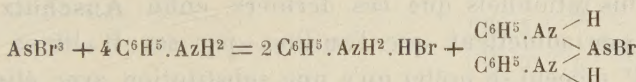
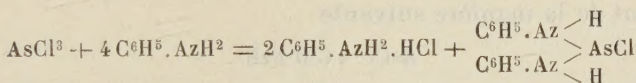
(2) LEEDS. — Ber. deuts. Chem. Ges. 15, 1765.

(3) W. LANDAU. — Berlin 1888. Ueber die Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf Arsenbromür.

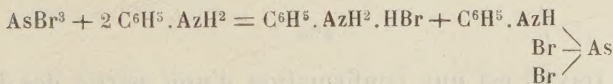
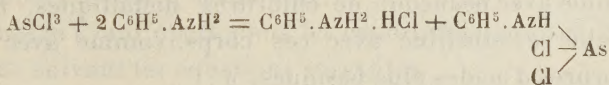
l'un sur l'autre, comme faisait Schiff, mais en opérant au sein d'un dissolvant : la benzine. — Il apparaît dans ces formules un élément nouveau : l'eau, sur lequel je reviendrai dans la suite.

Ces essais sur l'aniline furent enfin repris en 1890, par **MM. Auschütz et Weyer** ⁽¹⁾, qui prouvèrent que l'aniline, en tant qu'amine primaire, caractérisée par deux H substituables du groupe amidogène, ne pouvait se prêter à une « réaction d'addition ».

Opérant dans les mêmes conditions que les autres chimistes, mais dans l'éther anhydre, soit un excès de base par rapport à la quantité de chlorure d'arsenic ou de bromure d'arsenic employée, ils séparèrent selon ces équations, d'une part « du chlorhydrate ou bromhydrate d'aniline » et d'autre part « le monochlorure ou monobromure d'arsenic et d'aniline » qu'ils appelaient : « dianilide arsénieux monochloré ou monobromé » :



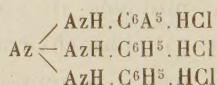
En outre, opérant dans d'autres proportions, ils obtinrent la substitution d'un H de $\text{C}^6\text{H}^5.\text{AzH}^2$ suivant aussi ces réactions :



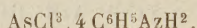
(1) AUSCHÜTZ et WEYER. — Liebig Annalen. — Aniline auf Arsenchlorür und Arsenbromür, 1891.

Ils séparaient ainsi — deux molécules d'amine réagissant sur une molécule de trichlorure ou tribromure d'arsenic — du chlorhydrate ou bromhydrate d'aniline et un autre corps, le dichlorure ou dibromure d'arsenic et d'aniline, qu'ils désignaient sous le nom « d'anilide arsénieux dichloré ou dibromé ».

En résumé, par le mélange d'aniline et de chlorure d'arsenic ou de bromure d'arsenic, **H. Schiff** admettait la formation d'un produit de substitution amino-arsénical, sans qu'il s'éliminât quoi que ce soit hors de cette combinaison. Il représentait le corps formé par le schéma suivant :



alors que **Leeds et Landau** voyaient dans cette réaction la formation d'un « produit d'addition », qu'ils représentaient de la manière suivante :



Plus rationnels que ces derniers, enfin, **Auschütz et Weyer** admettent que l'aniline, par ses H libres de AzH^2 ne peut se prêter qu'à une substitution avec élimination de chlorhydrate ou bromhydrate de la base.

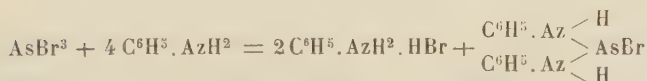
« Il suit, disent-ils, que l'aniline ne donne pas avec les « chlorure et bromure d'arsenic, des produits d'addition, « comme avec beaucoup de chlorures métalliques, mais « qu'elle se substitue avec ces corps, comme avec les « chlorures d'acides plus basiques. »

* * *

Ce travail est une confirmation d'une partie des données de MM. **Auschütz et Weyer**. Et c'en est une généralisation.

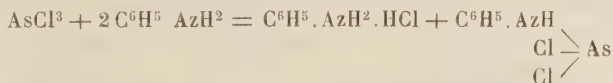
Ayant appliqué aux amines primaires et secondaires de la série grasse et de la série aromatique les essais faits par eux avec l'aniline seulement, « *je puis affirmer, de même, que les amines primaires et secondaires forment avec AsCl³ et AsBr³ des produits de substitution.* »

J'ai renouvelé avec ces bases la première série des réactions que ces deux chimistes avaient faites avec l'aniline seule : celle qui consiste à employer un grand excès de base par rapport à la quantité de chlorure ou bromure arsenical et j'ai séparé : « d'une part, le chlorhydrate ou bromhydrate de la base et d'autre part le monochlorure ou monobromure correspondant :



Mais en dépit de ce qui a été dit et décrit par Auschütz et Weyer, je ne suis pas arrivé à isoler les dichlorure et dibromure d'arsenic et d'aniline, appelés par eux : anilides arsénieux dichloré et dibromé.

Quoiqu'ayant opéré dans les conditions requises, c'est-à-dire suivant les équations suivantes :



je n'ai pas constaté ainsi la formation, d'une part : du chlorhydrate ou bromhydrate d'aniline et du produit substitué correspondant, d'autre part.

Ayant ensuite envisagé le cas des *amines tertiaires* grasses et aromatiques, où les trois H de AzH^3 sont remplacés et où il n'est pas possible, par suite de cela, de procéder à une substitution, *j'ai obtenu avec elles et les chlorure et bromure d'arsenic des « produits d'addition »*.

De ces corps, il est impossible de donner un type général, vu que leur composition est des plus variables. Les proportions, dans chacun d'eux, de l'un et l'autre corps, changent avec les quantités respectives de chlorure ou bromure et d'amine employées dans la préparation. On se trouve en présence de produits contenant une molécule de $AsCl^3$ ou $AsBr^3$ pour une, deux, trois, quatre et même cinq molécules d'amine.

Poussant plus loin ces considérations, *j'ai cherché à appliquer à quelques alcaloïdes ces dernières conclusions et je suis arrivé de même à préparer des « produits d'addition »*.

« Les alcaloïdes, dit en effet M. Béhal, sont des corps « à fonction basique, possédant jusqu'à un certain point « les propriétés de AzH^3 ou des amines, fournissant des « chloroaurates et chloroplatinates bien définis. »

Rien ne s'opposait donc à ce que, bases tertiaires, ils pussent se prêter aux mêmes réactions que celles-ci. Et en effet j'ai constaté que mis en présence des chlorure et bromure d'arsenic ils s'additionnent avec eux : ce qui est ainsi une confirmation des résultats obtenus avec les amines tertiaires.

Enfin, j'ai appliqué ces mêmes conditions à l'anti-

pyrine, base tertiaire, et à l'*ammoniaque* qui avait été étudié déjà dans le même ordre d'idées.

Cette étude a été faite au laboratoire de chimie de l'Ecole Supérieure de Pharmacie, suivant les indications de Monsieur le Professeur Favrel.

Je prie M. Favrel de vouloir bien accepter ici le témoignage de ma profonde reconnaissance pour le haut enseignement, les conseils éclairés, et les encouragements qui furent pour moi un si précieux guide.

Je prie mes maîtres d'agréer l'assurance de ma profonde gratitude pour l'enseignement si dévoué qu'ils m'ont prodigué au cours de ma scolarité.

/

CHAPITRE I

AMINES PRIMAIRES ET SECONDAIRES AVEC AsCl^3 et AsBr^3 PRODUITS DE SUBSTITUTION. LEUR INSTABILITÉ.

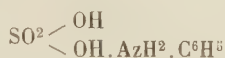
Avant d'entrer plus avant dans l'étude de la réaction de substitution qui fait l'objet de la première partie de ce travail, une précision est nécessaire.

J'ai eu l'occasion en effet d'appeler monochlorures et monobromures, dichlorures et dibromures d'arsenic et d'aniline les corps que MM. Auschütz et Weyer désignaient sous les noms de dianilides arsénieux chlorés et bromés d'une part et anilides dichlorés et dibromés d'autre part.

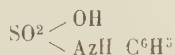
De quelle nature sont-ils ? A-t-on affaire à des sels d'amine ou sont-ils bien des amides chlorés et bromés ?

Or, on sait que les amides résultent de la déshydratation des sels d'amine.

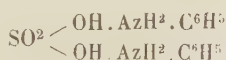
Au sulfate acide d'aniline :



correspondra un amide :



Au sulfate neutre d'aniline :



correspondra un diamide :



Ces mêmes amides se forment également par l'action des chlorures d'acides sur les amines.

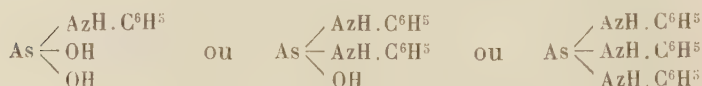
Aux chlorures :



correspondront de même les amides :



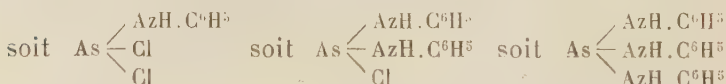
Ainsi à l'arsenite d'aniline correspondront les amides :



Et le chlorure d'arsenic qui n'est somme toute que le chlorure d'acide correspondant à



en réagissant sur une, deux ou trois molécules d'aniline pourrait théoriquement donner :



Or le dernier de ces corps, dans les conditions où je me suis placé, ne se produit pas.

Quant aux deux autres, on voit que l'un, le premier, est l'anilide dichloré décrit par Auschütz et Weyer, mais dont, cependant, je n'ai pas eu lieu de constater la formation. Et l'autre est le dianilide arsénieux chloré également signalé. Il est le type des produits monochlorés et monobromés que j'ai cherché à obtenir dans cette réaction de substitution des amines.

Dès lors les dénominations de monochlorures et monobromures, dichlorures et dibromures, dans le cours de cette thèse, ne sont pas exactes et devraient être remplacées par celles de diamides chlorés et bromés, monoamides dichlorés et dibromés.

En réalité, je les ai simplement employées pour la commodité de l'exposition.

AsCl^3 et AsBr^3 réagissant sur les amines primaires et secondaires en excès donnent donc le monochlorure et le monobromure d'arsenic et de ces bases en même temps qu'il y a élimination de chlorhydrate et de bromhydrate de l'amine.

Mais si l'obtention de ces derniers sels est facile, s'ils peuvent être isolés aisément, nous nous trouvons en ce qui concerne les monochlorures et les monobromures en présence d'une grande difficulté : *Je veux parler de « l'Instabilité de ces corps »*.

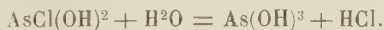
Dans ces réactions, on part, en effet, de AsCl^3 . Or celui-ci, exposé à l'air, se décompose facilement sous l'influence de l'humidité :



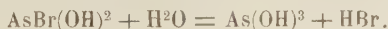
Puis l'altération, en se poursuivant, continue la production d'acide chloroarsénieux cristallin :



Et l'on peut arriver à un produit ultime :



Il en est de même en ce qui concerne AsBr^3 qui suit aussi rapidement que AsCl^3 les mêmes phases de la décomposition :

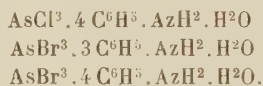


Or si, dans la réaction de substitution :



AsCl^3 ou AsBr^3 disparaît pour donner le monochlorure ou le monobromure, *le radical AsCl subsiste et demeure plus apte encore à réagir sur l'eau.*

Déjà les formules présentées par Landau pouvaient nous faire présager l'intervention de l'humidité de l'air dans ces composés arsenicaux :



Si l'on fait abstraction des formules en elles-mêmes (qui ne sauraient répondre à l'aniline, amine primaire, partant : substituable), que peut bien représenter en effet dans chacune d'elles cette molécule d'eau ?

Landau part de AsCl^3 , de AsBr^3 et d'aniline privée d'eau. Il opère au sein de la benzine complètement déshydratée. Or comment, opérant dans ces conditions, peut-il arriver à séparer un produit « oxygéné », étant donné qu'il part de deux corps réagissants qui ne le sont pas et qu'il use d'un dissolvant qui ne l'est pas lui-même ?

« L'humidité de l'air » semble, seule, pouvoir être une explication de la présence de l'oxygène dans le produit formé et cette présence est alors « la preuve d'une altération » ; dans ces conditions O ne peut vraisemblablement être contenu dans tous ces corps que par transformation par H^2O de AsCl^3 ou AsBr^3 en As^2O^3 et HCl ou HBr.

Il est à noter que l'auteur, pour conclure à H^2O , ne s'était basé que sur deux analyses élémentaires. Il n'avait pas déterminé Cl et As et pouvait avoir eu affaire au produit d'addition hydraté au même titre et sans plus de raison qu'au chlorhydrate ou au brom-

hydrate de la base, l'un et l'autre présentant la même composition centésimale en C et H.

$\text{AsBr}^3 + 4 \text{C}^6\text{H}^5 \cdot \text{AzH}^2 \cdot \text{H}^2\text{O}$	trouvé	$\text{C}^6\text{H}^5\text{AzH}^2 \cdot \text{HBr}$
C = 40,85	C = 41,06 — 40,6	C = 41,38
H = 4,25	H = 4,8 4,7	H = 4,60

Auschütz et Weyer estimaient également que, d'une part, H^2O ne pouvait coexister ainsi sans déterminer une transformation du corps avec production de As^2O^3 , et que, d'autre part, la présence de l'O ne pouvait être attribuée qu'à l'intervention de l'humidité de l'air, constituant par là même une preuve d'altération.

Cependant ces auteurs sont arrivés à isoler un monochlorure et un monobromure d'arsenic et d'aniline, dans la composition desquels l'oxygène n'entraînait nullement : preuve qu'ils avaient pu les soustraire à l'action de l'humidité de l'air.

En réalité en effet les monochlorure et monobromure arsénicaux de l'aniline échappent et sont les seuls de ces dérivés de substitution qui puissent échapper à cette facile décomposition par l'air humide.

Ayant soin d'opérer, autant qu'il est possible, à l'abri de toute source d'oxygène, on peut, dans le cas de l'aniline, se soustraire à son intervention et isoler un monochlorure et un monobromure n'en renfermant pas trace.

Mais, en ce qui concerne les autres amines aromatiques primaires et secondaires et toutes les amines primaires et secondaires de la série grasse, il est impossible après l'élimination des chlorhydrates et bromhydrates, d'aboutir à des monochlorures et monobromures qui n'aient pas subi dans une certaine mesure l'action de l'humidité de l'air durant la préparation.

En dépit de toutes les précautions prises pour éliminer

l'eau et les groupes OH des dissolvants : chloroforme lavé pour le priver de l'alcool qu'il contient, puis séché par l'anhydride phosphorique ; éther sulfurique séché par le sodium puis par l'anhydride phosphorique ; éther acétique desséché puis redistillé ; amines soigneusement privées d'eau ; malgré tous les soins apportés pour une rapide opération, à l'abri de l'air, une filtration sur un papier séché à l'étuve et par renouvellement de l'air sur l'essoreuse par de l'air desséché ; malgré tous ces soins, *on ne peut éviter l'intervention de l'humidité de l'air et en dehors des produits de substitution de l'aniline, il n'est possible d'aboutir qu'à des produits altérés par une transformation plus ou moins profonde du radical AsCl en As_2O^3 et HCl .*

CHAPITRE II

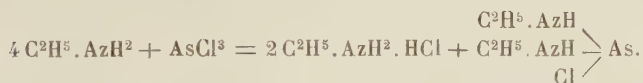
ÉTUDE DE LA DÉCOMPOSITION DES PRODUITS DE SUBSTITUTION

Il s'agit donc de déterminer dans quelles conditions se produit cette altération des dérivés monochlorés et monobromés.

Pour s'en bien rendre compte, le plus simple moyen est de suivre une préparation quelconque : soit celle du monochlorure d'arsenic et d'éthylamine par exemple.

Ainsi, il sera facile de constater d'abord **quand apparaît cette altération, quels en sont les termes, et enfin dans quelle mesure elle a lieu.**

Par addition de 6^{gr},05 de chlorure d'arsenic dissous dans 20^{cm}³ d'éther complètement desséché, à 6^{gr} d'éthylamine anhydre en dissolution dans 100^{cm}³ d'éther, dans un erlen très sec et relié à un appareil desséchant, on obtient un précipité blanc, accompagné d'un violent dégagement de chaleur, d'après l'équation :



Ce précipité blanc, qui avant lavage à l'éther semble homogène, donne alors à l'analyse :

0,9096 dissous dans 100^{cm}³ { 0^{cm}³,75 liq.N/10 I : As = 1,54
d'eau, prélevé 20^{cm}³, em- { 21^{cm}³,65 liq.N/10 AzO³Ag : Cl = 42,24
ployé.

(calculé pour C²H⁵AzH² HCl : Cl = 43,55).

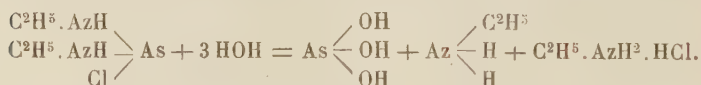
Un lavage à l'éther supprime de ce produit, qui est en presque totalité du chlorhydrate d'éthylamine, les traces du produit arsenical qui le souille. On peut obtenir jusqu'à 43 % de Cl. Ce précipité représente la quantité théorique de chlorhydrate d'éthylamine prévue par les proportions des corps réagissant employées, soit : 5^{gr},40.

La liqueur éthérée garde donc en dissolution le dérivé arsenical.

Or, pour séparer le précipité, j'ai filtré et durant la filtration qui a été rapide — 20 à 30 secondes — et qui a été faite avec le maximum de soins nécessaires pour dessécher l'air qui avait accès à la préparation, j'ai remarqué l'apparition, dans l'éther, d'un louche fin, puis d'un précipité qui s'est accru, devenant finalement un dépôt cristallin blanc.

Ce produit, à l'analyse, représente une nouvelle quantité de chlorhydrate d'éthylamine, bien que la quantité théorique de ce corps ait été éliminée lors du mélange des constituants.

Le monochlorure d'arsenic et d'éthylamine peut donc, *seul*, avoir donné à ses dépens cette nouvelle formation de chlorhydrate de l'amine, soit, d'après l'équation suivante :



Le dépôt formé en deuxième lieu et que l'analyse montrait être constitué par du chlorhydrate d'éthylamine correspondrait donc à celui que donnerait cette réaction d'altération d'une certaine quantité de dérivé substitué : par l'intervention de « l'humidité de l'air », tandis que l'éther entraînerait la base libérée et l'acide arsénieux formé.

On concentre la liqueur, par distillation, à 30^{cm}³, et l'on constate qu'il passe de l'éthylamine. Cette portion de base ne représente et ne peut représenter que l'amine ou une partie de l'amine libérée par la réaction secondaire.

Par refroidissement de la liqueur concentrée, il se sépare des cristaux, mais en une quantité trop faible pour être analysée. A côté de fortes proportions de Cl, on y remarque à peine des traces d'As. C'est encore du chlorhydrate d'éthylamine.

Donc la production de ce chlorhydrate, éliminé en deux reprises, est le fait d'une simple filtration, qui, en dépit de toutes les précautions, faisant intervenir l'humidité de l'air, a provoqué la transformation d'une partie du dérivé monochloré. Insoluble, ou plutôt très peu soluble dans l'éther, le chlorhydrate ne s'était pas entièrement précipité tout d'abord : une faible quantité était restée dissoute, peut-être à la faveur de la base libérée.

Après séparation, par décantation, de la liqueur étherée, on concentre à quelques centimètres cubes sous une cloche à vide, en présence d'anhydride phosphorique. On n'obtient pas alors immédiatement un produit cristallisé ou une croûte cristalline — comme celle que signalaient Auschütz et Weyer à propos de l'aniline — et représentant les 6^{gr},60 de monochlorure d'arsenic et d'éthylamine que prévoyait la théorie ; on aboutit seulement à un produit qui demeure d'abord liquide, légèrement sirupeux.

Ce produit qui est jaune-brun clair, vu la réaction d'altération intervenue, ne peut pas représenter une dissolution, dans quelques centimètres cubes d'éther, d'un corps homogène, mais celle d'un mélange constitué par la quantité de monochlorure qui a échappé à l'altération, à laquelle se joint l'anhydride arsénieux formé et du chlorhy-

drate de diéthylamine — s'il en reste de non précipité — provenant de la réaction secondaire et le dissolvant est constitué par très peu d'éther auquel se joint la dernière portion de la base libérée. Vu la température d'ébullition peu élevée de l'amine, la distillation en avait également entraîné.

Quant à la coloration, elle semble due à AsOCl se formant simultanément.

Abandonnant à l'abri de l'air ce liquide épais, il se sépare, après quelques heures seulement, une croûte cristalline imprégnée d'une liqueur-mère.

Ces cristallisations, après lavage à l'éther, examinées au microscope, ne forment pas un tout homogène. On n'a affaire qu'à un mélange de petits prismes et d'aiguilles prismatiques.

A l'analyse ce mélange donne :

0,7882 dissous dans 100cm^3 d'eau, $\left\{ \begin{array}{l} 19\text{cm}^3, 6 \text{ liq. N/10 I : } \text{As} = 46,62 \\ \text{prélevé } 20\text{cm}^3, \text{ employé } \dots \left\{ \begin{array}{l} 4\text{cm}^3, 8 \text{ liq. N/10 AzO}^3\text{Ag : Cl} = 10,80 \end{array} \right. \end{array} \right.$
(calculé pour $\text{AsCl}(\text{AzH} \cdot \text{C}^2\text{H}^5)^2$: $\text{As} = 37,78$. — $\text{Cl} = 17,88$).

J'opposerai, à ce rapport obtenu :

contenant
$$\begin{array}{c} \text{C}^2\text{H}^5 \cdot \text{AzH} \\ \text{C}^2\text{H}^5 \cdot \text{AzH} \\ \text{Cl} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \text{As} + \text{As} \end{array} \right. \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{OH} \\ \text{OH} \end{array}$$

 $\text{As} = 46,22 \text{ } \%$,
 $\text{Cl} = 10,93 \text{ } \%$.

Nous avons donc affaire finalement, non pas au monochlorure d'arsenic et d'éthylamine, mais à une molécule de monochlorure à laquelle est venue s'adjoindre une molécule d'acide arsénieux due à la transformation d'une autre molécule de dérivé monochloré par H^2O , d'après la formule déjà citée :

$$\begin{array}{c} \text{C}^2\text{H}^5 \cdot \text{AzH} \\ \text{C}^2\text{H}^5 \cdot \text{AzH} \\ \text{Cl} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \text{As} + 3 \text{HOH} = \text{As} \end{array} \right. \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{OH} + \text{C}^2\text{H}^5 \cdot \text{AzH}^2 + \text{C}^2\text{H}^5 \cdot \text{AzH}^2 \cdot \text{HCl} \\ \text{OH} \end{array}$$

Ainsi des trois termes obtenus par cette réaction secondaire, survenue durant la filtration et atteignant une partie du monochlorure, le chlorhydrate de la base a été éliminé le premier, puis une portion de la base libérée est passée à la distillation et finalement $\text{As}(\text{OH})^3$ s'est séparé en même temps que le produit de substitution non altéré, d'une liqueur-mère contenant le reste de l'amine régénérée.

Or si l'on excepte les monochlorure et monobromure d'arsenic et d'aniline, l'instabilité qui caractérise les dérivés de substitution obtenus avec les amines primaires et secondaires des séries grasse et aromatique est telle que leur préparation ne permet pas d'échapper à l'action de l'humidité de l'air, en sorte qu'il n'est possible d'isoler finalement qu'un mélange d'acide arsénieux et de produit non altéré.

Somme toute on ne peut donc déterminer, pour chacun des produits, que le « minimum d'altération possible ».

Ce rapport entre la quantité d'acide arsénieux et celle de monochlorure ou de monobromure se reproduit en effet toujours le même dans la préparation du même dérivé de substitution, mais il varie selon l'amine à laquelle on a affaire. C'est donc que chacun de ces corps communique à « AsCl » une instabilité propre.

En outre, étant donné que l'on a affaire à une simple juxtaposition d'anhydride arsénieux et de monochlorure ou monobromure non altéré, il peut arriver que l'on aboutisse à des rapports exacts tels que :

1 molécule d'acide arsénieux + 1 molécule de dérivé de substitution

1 molécule d'acide arsénieux + 2 molécules de dérivé de substitution

$1/2$ molécule d'acide arsénieux + 3 molécules de dérivé de substitution

Mais il se produit aussi — surtout lorsqu'il s'agit des dérivés des amines primaires grasses — que l'on obtienne des rapports seulement voisins de ces derniers : présentant par exemple 4 à 5 % de plus ou de moins d'anhydride arsénieux.

Or le chlorhydrate ou le bromhydrate de la base, dû à l'altération, au lieu de précipiter en totalité dès sa formation, ou seulement après concentration de la liqueur — comme pour le cas de l'éthylamine — peut ne pas s'éliminer alors, mais se séparer partiellement en même temps que le mélange d'anhydride arsénieux et de produit de substitution, les dernières portions restant ainsi dissoutes dans la base libérée qui constitue la liqueur-mère de la cristallisation finale.

Dans ce cas on n'aboutit donc pas seulement à un rapport d'anhydride arsénieux et de dérivé de substitution, mais il s'ajoute à ce mélange du chlorhydrate ou du bromhydrate.

De même, il peut se produire que l'on n'ait pas à constater l'apparition de la formation secondaire de ces derniers sels, c'est le cas où ils restent dissous dans la liqueur concentrée, au cours et même à la fin de l'opération.

Quant à la quantité de base qui passe à la distillation et celle d'où se sépare la croûte cristalline finale — laquelle est surtout abondante quand elle n'est pas volatile à basse température, car alors la distillation n'en entraîne pas — ne correspondraient-elles pas à une certaine portion qui a pu échapper à AsCl_3 au début de l'opération et, dans ce cas, la réaction ne serait-elle pas totale ?

Cette réaction du chlorure d'arsenic sur l'amine est

bien complète puisque dans toutes ou presque toutes les préparations il est très facile de séparer la totalité du chlorhydrate ou du bromhydrate correspondant théoriquement à la réaction :



EN RÉSUMÉ, l'intervention de l'humidité provoque donc un dédoublement d'une certaine quantité de monochlorure ou monobromure. Celui-ci consiste d'abord dans une élimination de chlorhydrate ou de bromhydrate, à la suite de quoi il reste après évaporation presque totale du dissolvant un liquide plus ou moins épais, et d'une teinte variant du jaune clair au brun foncé due à une légère formation de AsOCl ou de AsOBr .

Et de ce liquide sirupeux, il se sépare ou bien du monochlorure ou du monobromure souillé seulement d'acide arsénieux, ou bien un mélange de produit de substitution, d'acide arsénieux et de chlorhydrate ou de bromhydrate de la base ; la liqueur-mère contient l'amine libérée, le troisième et dernier des termes de la réaction secondaire.

Les conditions dans lesquelles cette séparation se produit sont constamment les mêmes pour chaque base.

Une série d'opérations conduites par exemple avec le chlorure d'arsenic et la xylidine m'ont montré que non seulement du chlorhydrate ou du bromhydrate de la base était entraîné avec le mélange de monochlorure ou monobromure et d'acide arsénieux, mais qu'il s'en éliminait toujours très sensiblement la même proportion. Mais jamais — entr'autres exemples encore — il ne se précipite de chlorhydrate ou de bromhydrate en même temps que les monochlorures ou monobromures d'arsenic et d'éthylamine ou de méthylamine altérés.

Une autre question se pose en ce qui concerne l'altération de ces produits de substitution, c'est de savoir dans quelle mesure elle a lieu.

Reprenons le type donné : le cas de l'éthylamine. Il s'est séparé en dernier lieu d'une liqueur-mère, un mélange d'acide arsénieux et de monochlorure double. Et ce mélange montrait qu'il s'était altéré autant de monochlorure qu'il en restait d'intact, c'est-à-dire la moitié, une molécule d'acide arsénieux représentant une molécule du dérivé substitué.

A l'analyse cette liqueur-mère révèle :

0,6004 dissous dans 100^{cm3} d'eau, { 6^{cm3} liq. N/10 I : As = 18,73
 prélevé 20^{cm3}, employé . . . { 1^{cm3},5 liq. N/10 AzO³ Ag : Cl = 4,43

ce qui correspond d'une part à l'absence totale de chlorhydrate d'éthylamine et d'autre part à une certaine proportion du mélange monochlorure-acide arsénieux dissous dans une liqueur constituée par un mélange d'amine et d'éther.

En d'autres termes, cette liqueur ne retient pas d'acide arsénieux à l'exclusion de monochlorure et inversement, mais elle tient en dissolution une certaine quantité du mélange.

Donc dans le cas de la préparation du monochlorure d'arsenic et d'éthylamine, on peut considérer que la moitié très exactement du produit formé s'est trouvée altérée par l'humidité.

Or dans aucun cas je n'ai eu l'occasion de remarquer que l'altération puisse être plus profonde ; à la condition bien évidemment d'user d'un dissolvant deshydraté et d'opérer rapidement à l'abri de l'air. Dans aucune préparation ne nécessitant pas plus d'une filtration et une décantation je n'ai eu l'occasion de dépasser le rapport :
 1 molécule d'acide arsénieux + 1 molécule de dérivé de substitution

Mais il est bien certain que, vu le degré d'instabilité de AsCl , si l'on ne remplit pas le maximum de conditions possibles pour écarter toute humidité ou dans le cas par exemple où plusieurs filtrations sont nécessaires, il peut arriver que l'on n'obtienne finalement qu'un mélange de base et d'acide arsénieux, correspondant à une altération totale.

CHAPITRE III

ÉTUDE PARTICULIÈRE DES PRODUITS DE SUBSTITUTION

A. — SUBSTITUTION DES AMINES AROMATIQUES

1° Les Amines phénoliques primaires avec AsCl^3 et AsBr^3 .

Monochlorure d'arsenic et d'aniline.

D'après la réaction :



on emploie une quantité d'aniline telle qu'un excès de base, soit quatre molécules, réagisse sur une molécule de AsCl^3 .

On verse goutte à goutte une solution éthérée de chlorure d'arsenic dans une solution éthérée d'aniline. Le mieux, pour se mettre, le plus possible, à l'abri de l'humidité de l'air, est de faire tomber AsCl^3 d'une ampoule à robinet dans un erlen qui contient l'aniline, relié à un tube en *u* à deux boules contenant de l'acide sulfurique.

Il se forme dans ces conditions, un précipité très faiblement jaune, baigné dans une liqueur légèrement jaune, en même temps qu'une élévation de température se produit.

Ce précipité présente cette composition :

$$\begin{array}{l}
 0,9477 \text{ dissous dans } 100^{\text{cm}^3} \left\{ \begin{array}{l} 1^{\text{cm}^3}, 5 \text{ liq. N/10 I : } \text{As} = 2,96 \\ \text{d'eau, prélevé } 20^{\text{cm}^3}, \quad \quad \quad 13^{\text{cm}^3}, 5 \text{ liq. N/10 AzO}^3\text{Ag : Cl} = 25,28 \\ \text{employé} \end{array} \right. \\
 \text{Autre analyse} \\
 \text{As} = 2,80 \\
 \text{Cl} = 25,10
 \end{array}$$

(calculé pour $\text{C}^6\text{H}^5\text{AzH}^2 \cdot \text{HCl}$: $\text{Cl} = 27,41$).

ce qui correspond à 89 % de chlorhydrate d'aniline. De plus, toute la quantité théorique du chlorhydrate se trouve alors éliminée.

La liqueur étherée filtrée est ensuite distillée à sec, et le résidu obtenu est lavé avec de l'éther anhydre.

On arrive ainsi à isoler un produit constitué par des cristaux rhombiques incolores et répondant aux analyses suivantes :

$$\begin{array}{l}
 0,4688 \text{ dissous dans } 100^{\text{cm}^3} \left\{ \begin{array}{l} 6^{\text{cm}^3}, 35 \text{ liq. N/10 I : } \text{As} = 25,39 \\ \text{d'eau, prélevé } 20^{\text{cm}^3}, \text{ em-} \quad \quad \quad 3^{\text{cm}^3}, 25 \text{ liq. N/10 AzO}^3\text{Ag : Cl} = 12,30 \\ \text{ployé} \quad \quad \quad \text{base} = 62,25 \end{array} \right. \\
 \text{Autre analyse} \\
 \text{As} = 25,60 \\
 \text{Cl} = 11,92 \\
 \text{base} = 62,30
 \end{array}$$

(calculé pour $\text{AsCl}(\text{AzH} \cdot \text{C}^2\text{H}^5)^2$:

$\text{As} = 25,47$. — $\text{Cl} = 12,06$. — $\text{Base} = 62,47$).

Ce corps ainsi obtenu est donc le **monochlorure d'arsenic et d'aniline**, ou plus exactement : le **dianilide arsénieux chloré**.

Pour cette préparation, Auschütz et Weyer employaient un excès plus grand d'aniline, soit six molécules au lieu de quatre. Je n'ai pas ajouté ces deux molécules qui n'entrent pas en réaction, car je n'ai pas remarqué que cette addition facilite la séparation du chlorhydrate d'aniline, alors qu'elle diminue le rendement

final, en favorisant la précipitation immédiate d'une partie du produit de substitution.

Le monochlorure d'arsenic et d'aniline est à peu près insoluble dans l'éther et le chloroforme froids et à peine plus soluble dans ces dissolvants à chaud. Il est complètement insoluble dans la benzine.

Son point de fusion, qu'il faut le plus possible prendre à l'abri de l'air, est de 127°-128°. Le corps fond ainsi en un liquide jaune clair. A une température plus élevée, il se décompose donnant finalement un résidu noir qui est de l'aniline altérée.

Il est moins sensible à l'action de l'air humide que les autres dérivés monochlorés des amines aromatiques et que tous ceux des amines grasses, mais sa préparation exige les mêmes soins pour se mettre à l'abri de toute altération.

Monobromure d'arsenic et d'aniline.

La marche de cette opération est exactement la même que celle de la combinaison monochlorée.

On part de quatre molécules d'aniline pour une molécule de bromure d'arsenic. On verse goutte à goutte la solution arsenicale dans celle d'aniline, faites toutes deux dans l'éther anhydre.

Pour cette préparation, comme d'ailleurs pour celles de tous les monochlorures et monobromures d'arsenic et des amines, on peut verser indifféremment ou bien AsCl^3 dans la base, ou la base dans le chlorure vu que finalement, par l'un et l'autre mode, l'amine est toujours en excès : ce qui est la condition exigée par la réaction.

L'addition de AsBr^3 à l'aniline dans ces conditions donne un précipité cristallisé blanc ou légèrement jaunâtre avec élévation de température.

Filtrant rapidement à l'abri de l'air, sur un papier desséché à l'étuve, on obtient un corps présentant la composition suivante :

0,8732 dissous dans 100^{cm3} { 3^{cm3},12 liq.N/10 I: As = 6,69
d'eau, prélevé 20^{cm3}, em- } 8^{cm3},5 liq.N/10 AzO³Ag : Br = 38,93
ployé
(calculé pour C⁶H⁵AzH².HBr : Br = 45,97)

ce qui correspond à 70 % de bromhydrate d'aniline. Plusieurs lavages à l'éther privent ce bromhydrate de la presque totalité de l'arsenic, n'en laissant que de 1 à 1,5 %.

La liqueur éthérée est colorée en jaune. Elle est distillée à sec. Le résidu obtenu est ensuite lavé à l'éther anhydre et l'on aboutit ainsi à un corps cristallisé répondant à l'analyse :

0,4897 dissous dans 100^{cm3} { 5^{cm3},8 liq.N/10 I: As = 22,20
d'eau, prélevé 20^{cm3}, em- } 2^{cm3},9 liq.N/10 AzO³Ag : Br = 23,69
ployé base = 53,95
(calculé pour AsBr(AzH.C⁶H⁵)² :
As = 22,12. — Br = 23,59. — Base = 54,29).

C'est le **monobromure d'arsenic et d'aniline** ou **dianilide arsénieux bromé**.

Ce dérivé monobromé est très difficilement soluble dans l'éther et le chloroforme, même à chaud. Il est complètement insoluble dans la benzine.

La lumière le colore rapidement en rouge. Sous l'action de la chaleur, il prend une coloration rose et vers 165°-180°, il se décompose émettant des vapeurs violettes qui représentent des produits d'altération de l'aniline. Il reste finalement un résidu noir.

De même que le monochlorure, il s'hydrolyse très rapidement à froid par les solutions alcalines étendues, l'eau ou plus simplement par l'humidité de l'air.

Avec les autres amines aromatiques, tant phénoliques qu'alcooliques, primaires et secondaires, **puis avec toutes les amines grasses** primaires et secondaires, nous arrivons aux diamides arsénicaux chlorés et bromés qui ne peuvent échapper, durant leur préparation, à l'humidité de l'air.

Après l'élimination des chlorhydrate et bromhydrate de l'amine correspondant théoriquement aux proportions des corps mis en présence, on assiste à la désagrégation d'une partie du produit de substitution formé pour n'aboutir finalement qu'au mélange de :

monochlorure ou monobromure non altéré + acide arsénieux

auquel vient s'adjoindre, dans certains cas, une plus ou moins forte proportion de chlorhydrate ou de bromhydrate de la base.

Ainsi se comportent tout d'abord les produits de substitution des toluidines et xyloidine.

TOLUIDINES ET AsCl_3 .

La métatoluidine et le chlorure d'arsenic.

Par addition de chlorure d'arsenic à la métatoluidine — bien desséchée par mise en contact préalable avec du sodium — en solutions étherées et dans les proportions de la réaction générale, on obtient un précipité qui se trouve être la quantité théorique de chlorhydrate de métatoluidine, souillée seulement de 6 % de monochlorure d'arsenic et de métatoluidine.

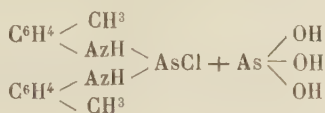
On concentre alors partiellement par distillation la liqueur filtrée puis on refroidit sous un courant d'eau, ce qui provoque l'élimination du chlorhydrate formé par la réaction secondaire d'altération, que l'on sépare.

Mise sous cloche à vide en présence d'anhydride phosphorique la solution abandonne ensuite par évaporation de l'éther une croûte cristalline formée de cristaux transparents qui deviennent immédiatement opaques à l'air.

Après un lavage à l'éther, ce produit cristallisé que le microscope indique n'être qu'un mélange présente alors cette composition :

0,9364 dissous dans 100^{cm}3 } 16^{cm}3,29 liq. N/10 I : As = 32,61
d'eau, prélevé 20^{cm}3, em- } 4^{cm}3,61 liq. N/10 AzO³Ag : Cl = 8,73
ployé }
(calculé pour AsCl(AzH(CH³)C⁶H⁵)² : As = 23,25. — Cl = 11).

Ces chiffres obtenus correspondent à :



qui contient :

$$\text{As} = 33,44 \qquad \text{Cl} = 7,91$$

mais dont la teneur en Cl se trouve augmentée par la présence de 3,31% de chlorhydrate de métatoluidine, qui, élevant la teneur en Cl de 7,91 à 8,74, abaisse en même temps celle en As de 33,44 à 32,33.

Or, j'ai signalé 32,62.

Autres résultats :

$$\begin{array}{l} \text{As} = 32,85 \\ \text{Cl} = 8,60 \end{array}$$

équivalant à la présence, dans le même rapport, de 2,79 % de chlorhydrate de la base.

$$\begin{array}{l} \text{As} = 32 \\ \text{Cl} = 8,85 \end{array}$$

équivalant à 3,80 % de ce sel.

La paratoluidine et le chlorure d'arsenic.

L'addition de AsCl^3 à cette amine — en solutions éthérées — entraîne par suite de la chaleur provoquée la dissolution d'une partie du chlorhydrate formé. Il faut donc attendre que la précipitation soit totale, par refroidissement, ou refroidir, avant de filtrer.

Après filtration, on évapore la liqueur éthérée à presque siccité, ce qui donne un résidu jaunâtre. Reprenant celui-ci, à plusieurs reprises par de l'éther, à froid, on laisse une partie non dissoute, qui est du chlorhydrate de paratoluidine cristallisé, souillé d'arsenic.

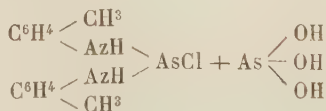
Formé par décomposition du monochlorure, celui-là n'avait pas précipité de suite de la liqueur éthérée, mais beaucoup moins soluble que le produit de substitution, il ne s'est pas redissous à nouveau lors de la reprise du résidu.

Cette liqueur éthérée, colorée en jaune, est alors concentrée et il se sépare après une heure des cristaux qui d'abord transparents deviennent de suite opaques à l'air.

A l'analyse j'ai obtenu :

$$0,6426 \text{ dissous dans } 100^{\text{cm}^3} \left\{ \begin{array}{l} 11^{\text{cm}^3},5 \text{ liq. N/10 I : } \text{As} = 33,55 \\ \text{d'eau, prélevé } 20^{\text{cm}^3}, \text{ employé.} \dots\dots\dots 2^{\text{cm}^3},8 \text{ liq. N/10 AzO}^3\text{Ag : Cl} = 7,73 \end{array} \right.$$

Ces chiffres équivalent à :



rapport correspondant à :

$$\begin{array}{l} \text{As} = 33,44 \\ \text{Cl} = 7,91. \end{array}$$

Un autre essai m'a donné :

$$\text{As} = 33,20$$

$$\text{Cl} = 8,10.$$

Pour les cristaux, le fait de devenir opaques ne semble guère correspondre qu'à un phénomène physique, vu que l'analyse faite immédiatement, par conséquent avant la production de ce phénomène, ou quelques heures seulement après la préparation donne le même résultat.

Il est intéressant de signaler l'absence totale, dans le produit cristallisé obtenu, du chlorhydrate de paratoluidine formé par la réaction secondaire, qui est demeuré complètement insoluble, lors de la reprise du résidu sec par l'éther.

TOLUIDINES ET AsBr^3 .

L'orthotoluidine et le bromure d'arsenic.

Le bromure d'arsenic dissous dans l'éther anhydre, ajouté à l'orthotoluidine également en dissolution dans l'éther, donne un précipité contenant 80 % de bromhydrate de la base, mais cette séparation ne correspond qu'à une élimination partielle de ce sel.

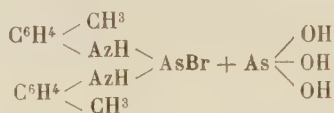
Concentrant par distillation, l'éther abandonne un mélange de gros prismes qui représentent la dernière portion du bromhydrate et d'autres beaucoup plus petits qui sont le monobromure d'arsenic et d'orthotoluidine.

Si l'on essaie de mettre alors rapidement sous la cloche la liqueur éthérée, pour évaporer le reste de l'éther, en vue d'obtenir le dérivé monobromé, il se sépare immédiatement des cristaux : gros prismes « seuls » de bromhydrate. *Du bromhydrate d'orthotoluidine s'est formé aux dépens d'une certaine portion de monobromure double et il a précipité tout seul sans entraîner de ce dernier corps.*

On filtre sur un coton sec, puis on évapore sous la cloche l'éther restant et l'on obtient finalement une croûte cristalline imprégnée d'un liquide épais qui est de la base libérée. Cette cristallisation est lavée à l'éther. Elle donne alors les résultats suivants :

0,4830 dissous dans 100^{cm}3 { 7^{cm}3,8 liq.N/10 I : As = 30,27
d'eau, prélevé 20^{cm}3, em- { 4^{cm}3,95 liq.N/10 AzO³Ag : Br = 16,14
ployé
(calculé pour AsBr(AzH(CH³)C⁶H⁴)² : As = 20,43. — Br = 21,79).

Ces résultats correspondent à :



ce rapport contient :

As = 30,42
Br = 16,22.

Autre résultat obtenu :

As = 30,25
Br = 16,11.

L'altération s'est donc produite et il est facile d'en constater les effets à un moment très précis de l'opération : après l'élimination totale de la quantité théorique de bromhydrate d'orthotoluidine qui s'est effectuée en deux fois. Le bromhydrate formé a alors précipité sans entraîner en même temps cette fois de monobromure.

La métatoluidine et le bromure d'arsenic.

Le mélange des deux corps réagissant provoque la séparation immédiate du bromhydrate de métatoluidine prévue théoriquement, lequel est très peu souillé de pro-

Ces 9,63 % de ce sel abaissent ainsi le teneur en As du rapport : de 31,47 à 28,43. Et j'ai signalé : 28,23.

Autre résultat obtenu :

$$\text{As} = 29,29$$

$$\text{Cl} = 9,05$$

correspondant à la présence dans le produit final de 7,10 % de chlorhydrate de xylidine ce qui abaisse la teneur théorique en As : de 31,47 à 29,23.

La xylidine et le bromure d'arsenic.

Il se sépare en premier lieu, par addition de 1 molécule de AsBr^3 à 4 molécules d'amine, tout le bromhydrate de xylidine souillé seulement d'environ 5 % de monobromure d'arsenic et de xylidine.

Filtrant, *il se produit un dépôt dû, cette fois, à l'altération : bromhydrate de la base* que l'on sépare après concentration.

Finalement, on obtient, après évaporation totale de l'éther, un produit jaune-brun très épais qui est — comme dans la préparation du monochlorure — de la base libérée tenant en dissolution le monobromure non altéré et les autres produits de l'altération du produit de substitution atteint par l'humidité, soit : acide arsénieux et le bromhydrate de xylidine qui n'a pas précipité.

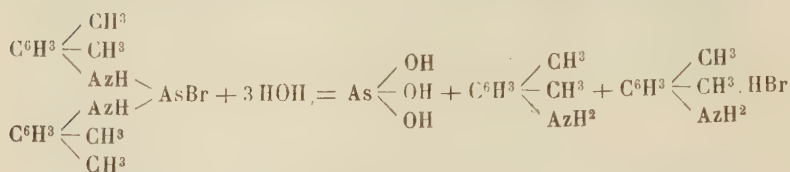
Par addition d'éther à ce mélange épais, on sépare un précipité blanc de cette composition :

$$\begin{array}{l} 0\text{gr},50\% \text{ dissous de } 100\text{cm}^3 \\ \text{d'eau, prélevé } 20\text{cm}^3, \text{ em-} \\ \text{ployé.} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} 6\text{cm}^3,95 \text{ liq. N/10 l : } \quad \text{As} = 25,80. \\ 2\text{cm}^3,4 \text{ liq. N/10 AzO}^3\text{Ag : Br} = 19 \end{array} \right.$$

alors que le monobromure d'arsenic et de xylidine renferme :

$$\text{As} = 18,98, \quad \text{Br} = 20,25.$$

Mais l'air humide intervenu a provoqué cette réaction :



Le corps ou plutôt le mélange de corps trouvé correspond alors à ce rapport :



qui renferme :

$$\text{As} = 28,79 \quad \text{Br} = 15,35,$$

mais qui est souillé de bromhydrate de xylidine, dans la proportion de 9,21 %. Cette quantité abaisse la teneur en As : de 28,79 à 26,13 ; or j'ai trouvé 25,80.

Autre résultat :

$$\text{As} = 26,03 \quad \text{Br} = 18,80$$

correspondant à :



souillé de 8,71 % de bromhydrate de xylidine, ce qui abaisse la teneur en As : de 28,79 à 26,28.

La préparation du monochlorure et celle du monobromure d'arsenic et de xylidine permettent donc d'aboutir finalement à un rapport constant de produit substitué non altéré et d'anhydride arsénieux auquel il s'adjoint une quantité également constante de chlorhydrate ou de bromhydrate de la base.

2° Les amines alcooliques primaires aromatiques avec AsCl^3 et AsBr^3 .

Après avoir étudié l'action du chlorure d'arsenic et du

bromure d'arsenic sur les amines phénoliques, j'arrive à l'étude de ces mêmes corps sur les amines alcooliques aromatiques.

Il est intéressant de faire cette distinction, puisque cette subdivision des amines aromatiques en bases aromatiques alcooliques et bases aromatiques phénoliques établit aussi des différences dans la basicité.

Les amines aromatiques alcooliques sont douées de fortes propriétés basiques et bleussent le tournesol, alors que les amines phénoliques, beaucoup moins basiques, ne le font pas. Malgré cette différence dans la basicité, les unes et les autres se comportent de même en ce qu'elles sont susceptibles de se combiner par substitution des H libres de AzH^2 ; les produits formés étant simplement caractérisés par une chaleur de formation propre.

Or dans la réaction qui nous occupe, j'ai constaté de même cette basicité plus forte des amines alcooliques aromatiques, qui est intermédiaire entre celle des amines grasses et celle des amines phénoliques. — On le constate par l'élévation de température provoquée, ayant soin d'opérer dans les mêmes conditions de dilution et de solvant.

La benzylamine et le chlorure d'arsenic.

Suivant l'équation :



si l'on verse le chlorure d'arsenic dans l'amine, dissous tous deux dans l'éther anhydre, on obtient un précipité

blanc colloïdal contenant 89 à 90 % de chlorhydrate de benzylamine. Chaque goutte du chlorure arsenical qui arrive en contact avec la base provoque un crépitement et une température du mélange qui atteint presque celle d'ébullition de l'éther : preuve d'une aptitude réactionnelle plus forte que celle des amines phénoliques.

Cet état colloïdal du précipité est un obstacle à la marche de la préparation. Voulant essorer, on est contraint de faire subir plusieurs fois cette opération avant d'obtenir une liqueur claire, ce qui compromet les résultats.

En effet si l'on poursuit l'opération par une concentration de la liqueur étherée, d'abord par distillation, puis sous la cloche à vide, en présence d'anhydride phosphorique, il se dépose finalement un produit ne contenant pas trace de Br à côté de fortes proportions de As soit 48 %, ce qui est dû à ce que la réaction d'altération a pour effet de décomposer la totalité du monochlorure formé suivant la réaction suivante :



La benzylamine et le bromure d'arsenic.

Cette préparation se prête aux mêmes remarques que la précédente.

C'est d'abord, au moment de l'addition du chlorure arsenical, la forte élévation de température déjà observée.

Le précipité constitué par 90 % de bromhydrate conserve le même état colloïdal que le chlorhydrate de benzylamine.

Or pour l'une et l'autre préparation, ni la chaleur, par une mise au réfrigérant ascendant durant une heure, ni

l'amorçage de la cristallisation par la présence d'un corps cristallisé ne m'ont permis de produire une coagulation tout au moins suffisante pour ne pas nécessiter plusieurs filtrations. Et il ne faut pas songer au courant électrique, vu que l'on provoquerait une décomposition du produit arsenical avec dépôt d'arsenic à la cathode.

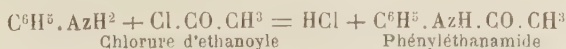
Mais s'il ne m'a pas été possible de poursuivre toute la marche de la réaction, il m'a cependant été donné de constater que d'une part la benzylamine, amine alcoolique aromatique primaire, réagit sur le chlorure et le bromure d'arsenic donnant un produit de substitution et que d'autre part cette aptitude de réaction des amines alcooliques aromatiques se trouve être plus forte que celle des amines phénoliques, mais moins forte que celle des amines grasses — cette dernière réaction sera étudiée dans un chapitre suivant.

3° Les amines phénoliques secondaires avec AsCl^3 et AsBr^3 .

Les amines phénoliques primaires se comportent en règle générale à la façon de l'ammoniaque, quoique bases beaucoup plus faibles.

Elles s'additionnent ainsi molécule à molécule avec les acides monobasiques, ou deux molécules avec une molécule d'acide bibasique pour donner des sels neutres parfaitement stables.

Elles sont douées d'une basicité telle que, de même que les amines grasses, elles réagissent, par exemple, à froid sur les chlorures et anhydrides d'acides donnant naissance à des amides substitués :



Chlorure d'éthanoyle

Phényléthanamide

Et la réaction qui nous intéresse :



— comme je le disais dans un chapitre précédent — correspond de même à la formation d'un diamide. C'est une substitution dont le produit résultant serait parfaitement stable sans l'instabilité même du groupe AsCl contenu dans sa molécule.

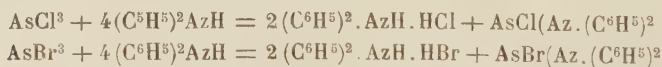
Mais si des amines phénoliques primaires, on passe aux amines phénoliques secondaires, on se trouve en face de propriétés basiques bien davantage encore atténuées.

Les premières ne sont pas basiques au tournesol, il est vrai, mais font encore virer au bleu la teinture de dahlia rougie par les acides et ramènent au rouge le congo bleui par les acides. Et cette absence de réaction avec le tournesol rouge indique que leurs sels, en solution aqueuse, sont déjà à l'état de dissociation plus ou moins complète.

Mais les amines phénoliques secondaires, si elles sont encore solubles dans les acides en présence de l'eau, ne donnent même plus de sels bien cristallisés.

Il est donc intéressant de chercher comment elles se comportent à l'égard du chlorure et du bromure d'arsenic.

Ainsi, en dépit de cette si faible basicité, **le dernier H non substitué du groupe amidogène, dans la diphenylamine, peut-il se prêter aux réactions suivantes ? :**



La diphenylamine et le chlorure d'arsenic.

Le dissolvant qui se prête le mieux à cette réaction est l'éther acétique distillé, pour le priver de l'alcool qu'il

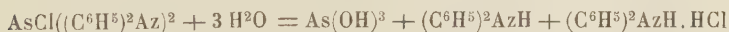
peut contenir et desséché par de l'anhydride phosphorique, car le chlorhydrate de diphénylamine y est sinon insoluble, du moins peu soluble. Celui-ci commence à se précipiter dès le début de l'opération — tandis que l'éther, le chloroforme, la benzine ne donnent lieu à la formation d'aucun précipité.

Suivant la proportion de 4 molécules d'amine pour 1 molécule de chlorure d'arsenic, on obtient d'abord un précipité qui contient 83 % de chlorhydrate de diphénylamine et qui n'en représente pas toute la quantité théorique ; l'élévation de température provoquée est très faible.

Après filtration, on concentre : autre cristallisation, *mais en une quantité qui, jointe à la première éliminée, dépasse cette fois la proportion de chlorhydrate de la base prévue théoriquement*. Concentrant encore : nouveau dépôt et cette fois, comme la précédente, de chlorhydrate à peu près pur.

Ainsi, on arrive finalement à un résidu solide — puisque la base l'est — contenant de faibles quantités de Cl : 2 %, à côté d'une forte proportion d'As : c'est un mélange dont il est facile d'identifier les constituants : amine, acide arsénieux et traces de chlorhydrate de diphénylamine.

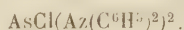
Cette marche de l'opération, puis, notamment en dernier, cette obtention du mélange amine-acide arsénieux, prouvent que nous sommes en face du processus général d'atération, et à son extrême limite.



On élimine bien un chlorhydrate cristallisé, ce que les amines phénoliques secondaires donnent déjà difficilement, mais le dérivé de substitution subit les atteintes de l'air humide, avec une sensibilité beaucoup plus forte que celle qui a été remarquée chez les amines phénoliques pri-

maires. *Par suite de deux décantations tout le produit formé a été atteint et dissocié.*

C'est donc qu'à l'instabilité due à AsCl, qui attire l'humidité de l'air, se joint celle même du produit formé :



Ce dernier prend bien naissance. D'abord l'élimination du chlorhydrate le prouve et de plus, en se formant, il acquiert des propriétés spéciales.

Si en effet on mélange les mêmes proportions des corps réagissants que précédemment, mais dissoutes cette fois dans l'éther ou le chloroforme, il ne se forme au début aucun précipité.

Mais si l'on place cette dissolution sous la cloche à vide et que l'on élimine le dissolvant, il reste finalement une masse solide qui « immédiatement » à l'air absorbe l'humidité et devient pâteuse.

Vu l'indifférence à peu près absolue du chlorhydrate de diphénylamine à l'égard de l'eau, mais complète vis-à-vis de l'humidité de l'air, cette propriété d'être ainsi déliquescent est bien le fait du monochlorure qui, ainsi, subit une désintégration d'autant plus rapide.

En résumé donc : L'H libre de la base secondaire se prête à une substitution et l'instabilité de ce produit de substitution due à AsCl déjà signalée chez les monochlorures arsenicaux d'amines phénoliques primaires, s'accroît par ce fait qu'il est un « diamide arsénieux phénolique secondaire, très déliquescent ».

H²O en effet est attiré et par AsCl qui tend vers As²O³ + HCl et par l'amide présentant pour lui une grande affinité.

La Diphénylamine et le bromure d'arsenic.

Opérant au sein de l'éther acétique, on passe exactement par les mêmes phases que lorsqu'on met la base en présence du chlorure d'arsenic : soit d'abord des éliminations successives de bromhydrate de diphénylamine, dépassant la quantité théorique et dont l'excès ne peut être dû qu'à la réaction :



Puis finalement, on aboutit à un résidu contenant une très faible proportion de Br, soit 5 % à côté d'une très forte proportion d'As, et qui est un mélange de : base, acide arsénieux, et traces de bromhydrate de diphénylamine ou de monobromure non altéré, s'il en reste de non dissocié.

Pour conclure, le dernier H de la base phénolique secondaire se prête à une substitution qui a lieu avec une très faible élévation de température. Et l'instabilité du groupement AsBr s'accroît de ce fait que le diamide phénolique secondaire est très déliquescent : ce qui constitue ainsi une double affinité pour l'humidité de l'air. Ces deux propriétés qui s'ajoutent expliquent cette rapide et totale dissociation du produit de substitution dans le cours de sa préparation.

B. — SUBSTITUTION DES AMINES GRASSES

1° Les amines alcooliques primaires grasses avec AsCl^3 et AsBr^3 .

Les amines grasses primaires possèdent des propriétés basiques très énergiques, se combinant aux acides forts

et aux acides faibles en donnant des sels bien cristallisés.

Or cette basicité se retrouve la même dans leur attitude respective à l'égard des chlorure et bromure d'arsenic.

Mises en présence de ces corps, les amines se combinent provoquant une très forte élévation de température. Et cette façon de réagir — plus énergiquement que les amines aromatiques — est ainsi un cas particulier qui se maintient tout à fait en accord avec les aptitudes réactionnelles générales des amines grasses.

Le méthylamine et le chlorure d'arsenic.

Le chlorure d'arsenic ajouté à la base, tous deux étant dissous dans l'éther anhydre et dans les proportions convenables :



donne un précipité qui représente 90 % de chlorhydrate de méthylamine. Le dégagement de chaleur, durant l'opération, est tel que l'éther entre en ébullition, d'où nécessité de refroidir, car cette température relativement élevée pourrait menacer le cours normal de l'opération, vu que la base bout à — 6°.

Toute la quantité théorique du chlorhydrate précipite ainsi dès le début, entraînant très peu de monochlorure arsenical.

Après la filtration, faite très rapidement et avec le maximum de soins nécessaires, pour dessécher l'air qui a accès à la préparation, il se sépare une nouvelle quantité de chlorhydrate de la base.

Cette élimination ne peut correspondre qu'à une transformation du monochlorure d'arsenic et de méthylamine qui reste seul en dissolution dans l'éther.

L'air humide est donc intervenu, altérant une certaine quantité du produit de substitution, selon l'équation générale :



Après décantation pour séparer le sel formé, on distille pour éliminer l'éther restant, mais en ayant soin de s'arrêter à un volume approximatif de cinq à six centimètres cubes. Il se sépare alors au bout de quelques heures un dépôt cristallin qu'on lave à l'éther.

A l'analyse ce produit contient :

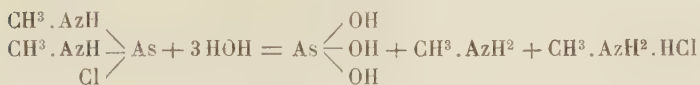
$$\left. \begin{array}{l} 0,4010 \text{ dissous dans } 100^{\text{cm}^3} \\ \text{d'eau, prélevé } 20^{\text{cm}^3}, \text{ em-} \\ \text{ployé } \dots \dots \dots \end{array} \right\} \begin{array}{l} 10^{\text{cm}^3}, 4 \text{ liq. N/10 I : } \quad \text{As} = 48,62 \\ 3^{\text{cm}^3}, 4 \text{ liq. N/10 AzO}^3\text{Ag : Cl} = 15,04 \end{array}$$

Or le monochlorure d'arsenic et de méthylamine présente les teneurs suivantes :

$$\text{As} : 43,98 \qquad \text{Cl} : 20,82.$$

Nous avons donc bien affaire à un produit final d'altération, où As en excès figure à l'état d'acide arsénieux, en une proportion qui s'ajoute à la quantité que contient le monochlorure non atteint par l'air humide. La perte de Cl correspond à la formation de chlorhydrate de méthylamine éliminé auparavant.

Or étant donné cette équation :



il s'agit de déterminer, dans le dépôt cristallin obtenu, le rapport que présentent entr'eux les deux produits : acide arsénieux et amide non altéré.

La quantité de Cl trouvé révèle 72,23 % de monochlorure d'arsenic et de méthylamine, ce qui correspond à 27,77 % d'anhydride arsénieux.

Ces proportions de monochlorure ajoutées à cette quantité d'acide arsénieux correspondent à une teneur totale de 48,28 % de As. Or j'ai signalé :

$$\text{As} = 48,62.$$

Remarquons en passant que ce rapport est voisin de :



qui contient :

$$\text{As} = 50,59 \qquad \text{Cl} = 11,97.$$

Le méthylamine et le bromure d'arsenic.

Par addition du bromure d'arsenic à la base, il se produit d'abord un précipité. C'est un mélange de 83 % de bromhydrate de méthylamine et de 17 % de monobromure double. On observe, comme dans la préparation précédente, un fort dégagement de chaleur qui va jusqu'à provoquer l'ébullition de l'éther, d'où nécessité de refroidir.

On concentre ensuite partiellement la liqueur étherée ; *on remarque alors une nouvelle élimination de bromhydrate*, qui ne peut correspondre qu'à une transformation du produit de substitution, laquelle a lieu en dépit de toutes les précautions. Après séparation du sel, on concentre à 7 ou 8 centimètres cubes.

Il est intéressant de remarquer — de même, d'ailleurs, que dans le cas de la préparation du monochlorure — le dégagement de base qui se produit durant le temps que l'on chauffe pour distiller l'éther.

L'amine produite par la réaction :



est entraînée, en effet, à la distillation par suite de la température relativement élevée, si on la compare au point d'ébullition de la base. Néanmoins toute la base ne se dégage pas, vu que le résidu de la concentration reste très fortement alcalin.

Le résidu de la concentration est constitué par un solvant : quelques centimètres cubes d'éther et la quantité de base que la distillation n'a pas entraînée, qui retiennent en leur sein le monobromure non altéré, l'acide arsénieux formé et le bromhydrate de méthylamine provenant de l'altération, s'il n'a pas précipité en totalité.

Il se dépose finalement de cette solution, un produit ou plutôt un mélange de produits mal cristallisés, renfermant :

0,6575 dissous dans 100^{cm}³ { 43^{cm}³,65 liq. N/10 I : As = 38,92
d'eau, prélevé 20^{cm}³, em- { 5^{cm}³,2 liq. N/10 AzO³Ag : Br = 31,63
ployé

Ces chiffres correspondent d'après Cl à 85,02 % de monobromure d'arsenic et de méthylamine d'où par conséquent : à 14,98 % d'acide arsénieux.

Ces proportions répondent en effet à

29,65 de As contenu dans le monobromure.	
8,91 — — — l'acide arsénieux.	
38,56	

Notons à titre de comparaison que :



renferme :

As = 40,48,
Br = 28,77.

Une autre analyse a signalé :

As = 39,09
Br = 31,20

0,6282 dissous dans 100^{cm}³ d'eau, prélevé { 15^{cm}³,1 liq. N/10 I
20^{cm}³, employé { 4^{cm}³,9 liq. N/10 AzO³Ag

ce qui correspond d'après Br à 83,87 % de monobromure à côté par conséquent de 16,13 % d'acide arsénieux : ces quantités de l'un et l'autre corps présentent une teneur totale en As de 38,85, or j'ai obtenu 39,09.

L'éthylamine et le chlorure d'arsenic.

Jé n'insisterai pas sur cette préparation, qui, au début de ce travail, m'a servi de type, pour montrer le processus d'altération de ces produits de substitution.

Je citerai seulement un autre exemple de produit d'altération obtenu :

0,4246 dissous dans 100 ^{cm3}	{	10 ^{cm3} ,3 liq. N/10 I :	As = 45,48
d'eau, prélevé 20 ^{cm3} ,			
employé		2 ^{cm3} ,8 liq. N/10 AzO ³ Ag :	Cl = 11,7

D'après la teneur en Cl, il est permis de constater que ce mélange imparfaitement cristallisé est constitué par :

65,43 % de monochlorure
34,57 % d'acide arsénieux.

Ce pourcentage donne en effet un total en As de 45,28, or je signale 45,48.

A titre de comparaison



renferme :

As = 46,22,
Cl = 10,93.

Si on compare ce résultat avec celui que j'avais obtenu dans la préparation qui m'a servi de type dans un chapitre précédent, soit :

As = 46,62,
Cl = 10,80

il est facile de se rendre compte une fois de plus — ainsi que je le disais au début de ce travail — que dans la préparation de ces diamides arsénicaux chlorés et bromés les résultats d'altération sont constants, gravitant toujours autour d'un rapport qui demeure le même pour chacun.

L'éthylamine et le bromure d'arsenic.

On élimine tout d'abord, au début de cette préparation, un précipité blanc souillé de 1 % environ d'As et qui représente la quantité théorique de bromhydrate de la base, déliquescent.

Ici encore la chaleur de formation est très forte et il importe que l'on refroidisse.

Après la séparation d'une quantité de bromhydrate, due à la transformation d'une portion de monobromure par l'humidité, on obtient de la liqueur-mère concentrée un dépôt cristallin présentant cette composition :

$$0,4655 \text{ dissous dans } 100^{\text{cm}^3} \left\{ \begin{array}{l} 9^{\text{cm}^3},68 \text{ liq. N/10 l : } \quad \text{As} = 38,99 \\ \text{d'eau, prélevé } 20^{\text{cm}^3}, \quad 2^{\text{cm}^3},7 \text{ liq. N/10 AzO}^3\text{Ag : Br} = 23,20 \\ \text{employé} \end{array} \right.$$

ce qui correspond d'après Br à ce mélange :

$$\begin{array}{r} 70,47 \text{ \% de monobromure} \\ 29,53 \text{ \% d'acide arsénieux} \\ \hline 100,00 \end{array}$$

Ces proportions contiennent en effet en arsenic :

$$\begin{array}{r} 21,74 \text{ du monobromure} \\ 17,57 \text{ de l'acide arsénieux} \\ \hline 39,31 \end{array}$$

alors que le monobromure d'arsenic et d'éthylamine contient :

$$\begin{array}{l} \text{As} = 30,86, \\ \text{Br} = 32,92. \end{array}$$

Autre résultat obtenu :

As = 38,28,

Br = 24,60,

qui équivaut à :

74,72 % de monobromure

25,28 % d'acide arsénieux.

2° Les amines alcooliques secondaires grasses avec AsCl^3 et AsBr^3 .

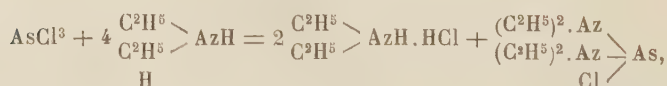
Contrairement à ce qui se passe chez les amines phénoliques, où l'énergie basique diminue au fur et à mesure de la substitution des H de AzH^3 par des radicaux phénoliques, la basicité des amines grasses croît lorsque cette même substitution a lieu par des radicaux alcooliques.

Ainsi, les amines grasses primaires sont des bases fortes ; les amines grasses secondaires sont des bases plus fortes encore.

La question se pose donc de savoir comment se comportent ces dernières, lorsqu'on les met en présence du chlorure et du bromure d'arsenic ? J'étais parti de l'éthylamine et de la méthylamine comme bases primaires, je vais partir de la diéthylamine et de la diméthylamine comme bases secondaires.

La diéthylamine et le chlorure d'arsenic.

D'après la réaction suivante :



en ayant soin de mettre un grand excès de base, soit six molécules pour éliminer le chlorhydrate seul, le chlorure

d'arsenic provoque la formation d'un précipité ne contenant que 2 % environ d'arsenic. C'est le chlorhydrate de diéthylamine à peu près pur, qui, grâce à la présence de deux molécules de base qui n'entrent pas en réaction, précipite en totalité. Il se produit en même temps de fortes fumées blanches.

Le monochlorure d'arsenic et de diéthylamine reste donc dissous dans l'éther et par distillation de cet éther, il devrait rester comme résidu, sous un état quelconque : altéré ou non. Or si l'on concentre, il distille et l'éther et la base — puisqu'il en reste, de celle-ci, l'excès qui n'entrait pas en réaction — et le monochlorure.

Le résidu est seulement constitué par une très faible quantité de chlorhydrate de diéthylamine souillé à peine de traces d'arsenic ; *ce qui correspond à une très petite portion de monochlorure altéré par l'air humide* durant la filtration.

D'autre part, le distillat contient de très fortes quantités d'As et de Cl. Donc le monochlorure a bien été entraîné à la distillation, et à une température qui n'est pas supérieure à + 34°.

Si l'on envoie dans ce distillat : solution éthérée de monochlorure et de diéthylamine, un courant de HCl sec on élimine la base en excès.

Distillant à nouveau la liqueur éthérée filtrée, on n'aboutit encore à aucun résidu, sauf des traces de chlorhydrate de diéthylamine, ne répondant encore qu'à une très faible altération de dérivé monochloré produite durant la décantation.

La base en excès ne jouait donc aucun rôle dans la dissolution du monochlorure, très soluble dans l'éther. Ce corps est de plus volatil, bouillant à une température inférieure à + 35°.

Le diéthylamine et le bromure d'arsenic.

Opérant dans les mêmes conditions que précédemment, soit six molécules d'amine pour une molécule de bromure d'arsenic, on élimine d'abord un précipité blanc de bromhydrate de diéthylamine souillé seulement de 1 à 1,50 % d'arsenic.

Le monobromure reste donc dissous dans l'éther, en même temps que l'excès de base qui n'entraîne pas en réaction. Mais *en filtrant, on a provoqué une légère altération du monobromure*; une quantité de bromhydrate — très faible — s'est séparée, laissant un aspect louche à la liqueur, fait qui ne s'était pas produit ainsi lors du monochlorure.

Décantant, la liqueur demeure louche, mais redevient claire, si l'on chauffe légèrement.

On envoie un courant de $\text{HBr}^{\text{r}} \text{ sec}$, pour éliminer l'excès de base. On sépare par décantation le bromhydrate formé puis on concentre par distillation.

Cette fois, nous n'avons pas affaire à un produit volatil, le distillat ne présente pas trace d'As.

On concentre ainsi jusqu'à huit à dix centimètres cubes environ. Laissant refroidir et par addition d'éther, il se précipite alors un produit blanc, qui n'est en réalité qu'un mélange de cristaux mal formés qui donne à l'analyse :

0,5098 dissous dans 100 ^{cm3}	}	7 ^{cm3} , 2 liq. N/10 I :	As = 26,48
d'eau, prélevé 20 ^{cm3} , em-			
ployé			

D'après Br, ces chiffres correspondent à :

95,32 % de monobromure
4,68 % d'acide arsénieux.

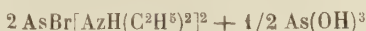
Ces quantités de l'un et l'autre corps contiennent en effet en As :

$$\begin{array}{r} 23,90 \text{ du monobromure} \\ 2,78 \text{ de l'acide arsénieux.} \\ \hline 26,68 \end{array}$$

Le monobromure d'arsenic et de diéthylamine renferme :

$$\begin{array}{l} \text{As} = 25,08 \\ \text{Br} = 26,75. \end{array}$$

Je rapprocherai le rapport obtenu de :



dont les teneurs en As et Br sont :

$$\begin{array}{l} \text{As} = 28,36 \\ \text{Br} = 24,20. \end{array}$$

Autre résultat obtenu :

0,5083 dissous dans 100^{cm}³ d'eau, { 8^{cm}³,45 liq.N/10 I : As = 30,06
prélevé 20^{cm}³, employé . . . { 2^{cm}³,9 liq.N/10 AzO³Ag: Br = 22,82

ce qui correspond d'après Br à 85,30 % de monobromure et par conséquent à 14,70 % d'acide arsénieux. Ces quantités respectives contenant en tout 30,13 % d'arsenic.

On aboutit donc à un corps faiblement altéré. Bien que préparé dans les mêmes conditions que les autres monobromures, et nécessitant même une décantation de plus, il semble supporter plus facilement le contact de l'air ; de même, du reste, que le monochlorure qui ne donnait des séparations de chlorhydrate de diéthylamine qu'en quantités à peu près insignifiantes.

La diméthylamine et le chlorure d'arsenic.

La forte proportion de base en excès qui était utile lorsqu'il s'agissait de la diéthylamine est ici nuisible; car,

bien au contraire, on élimine un précipité qui, dans ces conditions, ne contient que 60 % de chlorhydrate de la base et qui ne représente pas la totalité de ce sel.

On part donc de quatre molécules de base et une molécule de chlorure d'arsenic en dissolution dans l'éther. On obtient d'abord ainsi la proportion théorique de chlorhydrate de diméthylamine.

Ici encore la filtration fait intervenir l'air humide et l'on isole une nouvelle quantité de chlorhydrate.

Finalement, après concentration, on aboutit à un mélange contenant :

0,4272 dissous dans 100 ^{cm} ³ d'eau, {	9 ^{cm} ³,75 liq.N/10 I :	As = 42,79
prélevé 20 ^{cm} ³, employé. . . . {	3 ^{cm} ³,3 liq.N/10 AzO³ Ag :	Cl = 43,71
Autre résultat		
As =		43,91
Cl =		42,70

ce qui pour le 1^{er} essai correspond à :

76,67 % de monochlorure
23,33 % d'acide arsénieux

et pour le 2^e essai à :

71,02 % de monochlorure
28,98 % d'acide arsénieux.

La teneur théorique totale en As du premier rapport est de 42,84.

La teneur théorique totale en As du deuxième rapport est de 44,07.

La diméthylamine et le bromure d'arsenic.

Il se produit, par le mélange des constituants, en même temps qu'un fort dégagement de chaleur, un précipité contenant environ 4 % d'arsenic et correspondant à la quantité théorique de bromhydrate de la base.

Après filtration, qui n'entraîne pas de nouvelle séparation de ce corps et concentration à sept à huit centimètres cubes environ, on obtient ainsi un produit légèrement sirupeux, jaune d'or, dans lequel nagent après quelques heures de repos, des cristaux en trop faible quantité pour être analysés. A côté d'une forte proportion de Br, ils contiennent à peine des traces de As : c'est du bromhydrate.

Aucune autre cristallisation ne se produit, et en outre l'addition des dissolvants organiques n'entraîne la formation d'aucun précipité. Il semble donc que la base libérée par l'altération d'une quantité plus ou moins grande de monobromure favorise la dissolution et du monobromure demeuré intact et de tous les produits, ou de presque tous les produits qui proviennent de l'altération d'une certaine quantité de produits de substitution.

L'analyse du résidu — totalement débarrassé d'éther révèle en effet : 32 % d'arsenic à côté de 31 % de brome.

Les teneurs du monobromure étant :

$$\text{As} = 30,86$$

$$\text{Br} = 32,92.$$

Ce résidu serait ainsi simplement un mélange de presque tous les produits de la dissociation — avec une légère perte de bromhydrate de la base — et de l'amide non altéré, puisque les teneurs brutes se trouvent être voisines des teneurs théoriques.

Il résulte donc de cette étude faite sur la diéthylamine et la diméthylamine avec le chlorure et le bromure d'arsenic, que les réactions :



se passent aussi normalement que lorsqu'il s'agissait

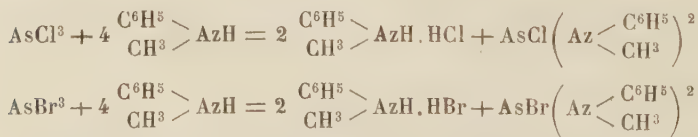
des amines grasses primaires. Mais je n'ai pas eu lieu de constater que ces combinaisons des amines secondaires — plus basiques —, se produisent avec une élévation de température plus forte que lorsqu'il s'agit des mêmes produits de substitution des amines primaires — moins basiques.

3° Les amines secondaires mixtes avec AsCl^3 et AsBr^3 .

Nous avons vu comment se comportaient d'une part les amines phénoliques secondaires et d'autre part les amines grasses secondaires vis-à-vis des chlorure et bromure d'arsenic, aussi il est intéressant de rechercher ce que peut entraîner, dans cette réaction, la substitution dans une base primaire grasse d'un H du groupement AzH^2 par le « radical phényl ».

Autrement dit, il s'agit de savoir comment les amines mixtes secondaires, qui sont ainsi constituées, se comportent vis-à-vis des chlorure et bromure d'arsenic.

Tout d'abord les amines mixtes, comme toutes les amines secondaires, donnent les réactions :



Quant à ce qui concerne leur aptitude réactionnelle, ces bases réagissent sur AsCl^3 et AsBr^3 beaucoup moins

fortement que les amines secondaires grasses et un peu plus fortement que les amines secondaires phénoliques.

On peut donc les classer entre les unes et les autres, en se rapprochant surtout de ces dernières.

Les monochlorure et monobromure d'arsenic et de ces bases mixtes sont d'une préparation difficile et même impossible. La même marche d'opération qui permettait de préparer ces dérivés, lorsqu'il s'agissait des autres amines, n'amène ici à aucun résultat.

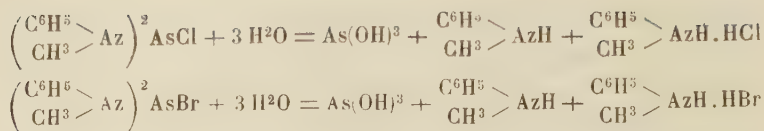
La difficulté réside dans *l'impossibilité où l'on se trouve d'éliminer en totalité les chlorhydrate et bromhydrate de la base.*

L'addition de chlorure d'arsenic ou de bromure d'arsenic à l'amine, en solutions étherées par exemple, entraîne un précipité généralement très peu abondant du chlorhydrate ou du bromhydrate, en quantité toujours de beaucoup inférieure, en tout cas, à ce que l'on prévoit théoriquement.

Après une filtration et une première puis une deuxième concentration, on aboutit à des nouveaux dépôts — quelquefois même le refroidissement par la glace est nécessaire pour les produire — ; et même alors le chlorhydrate ou le bromhydrate n'est pas totalement éliminé.

On conçoit aisément ce qui suit de cette série d'opérations. Le produit de substitution subit ainsi à des degrés divers, mais très fortement, l'influence de l'air humide.

Finalement, après plusieurs concentrations et l'élimination totale du dissolvant, on aboutit à un produit très sirupeux, presque pâteux : base, libérée par les réactions :



qui tient en dissolution et le chlorhydrate ou bromhydrate de la réaction de substitution, qui ne s'est pas séparé, et celui de cette réaction secondaire, l'acide arsénieux formé et enfin ce qui peut rester de l'amide non altéré.

C'est par exemple ce que j'ai remarqué dans les essais de préparations des monochlorure et monobromure d'arsenic et d'éthylaniline.

Par des cristallisations successives par concentrations, on élimine le chlorhydrate et le bromhydrate et l'on arrive au produit pâteux, sans avoir encore obtenu de ceux-là les quantités théoriques.

Lorsqu'on a ainsi chassé tout le dissolvant et que l'on a obtenu une liqueur épaisse brunâtre, il se sépare des croûtes cristallines successives de ces sels, en une quantité qui, ajoutée aux précédentes, est finalement supérieure à la proportion théorique.

L'arsenic s'accumule ainsi dans la liqueur-mère, bien qu'il s'en élimine aussi à chaque cristallisation.

Dans ces conditions, il est impossible d'aboutir finalement même à un monochlorure ou à un monobromure altéré puisque faire ainsi des décantations et des cristallisations, c'est favoriser l'altération et se rapprocher du terme ultime que l'on obtient finalement et qui est représenté par un mélange de base et d'anhydride arsénieux.

De même en ce qui concerne la méthylaniline avec le chlorure et le bromure d'arsenic.

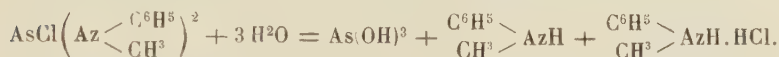
Retirant des quantités successives de chlorhydrate et de

bromhydrate sans que l'on puisse déterminer et d'une part celle qui correspond à la proportion prévue théoriquement et d'autre part celle qui est due à l'altération du produit substitué. on peut seulement constater, d'après la totalité du sel obtenu que 4 molécules de base + 1 molécule de chlorure d'arsenic donnent 3 molécules de chlorhydrate de la base.

Sur ces trois molécules, deux correspondent à la réaction :



l'autre provenant de la réaction secondaire :



Ces résultats semblent donc tout à fait d'accord avec la réaction générale de substitution qui se produit au même titre que dans le cas des autres amines; cette réaction s'accompagne d'une élévation de température plus grande que celle que provoquent les amines phénoliques secondaires, et moins forte que celle qu'entraînent les amines grasses secondaires.

CHAPITRE IV

LES AMINES TERTIAIRES AVEC

AsCl^3 et AsBr^3 .

PRODUITS D'ADDITION

La réaction de substitution donnée par les amines primaires et secondaires avec les chlorure et bromure d'arsenic devient impossible lorsqu'il s'agit des amines tertiaires.

Alors que, en effet, $\text{CH}^3.\text{AzH}^2$ et $(\text{CH}^3)^2\text{AzH}$, par exemple, renferment, le premier deux H et le deuxième un H substituables, $(\text{CH}^3)^3\text{Az}$ ne présente plus un seul H libre.

Et au lieu d'une substitution, ces bases tertiaires ne peuvent se prêter tout au plus qu'à une réaction d'addition.

Avec la triéthylamine et la triméthylamine d'une part, la pyridine et la quinoléine d'autre part et enfin la diméthylaniline, j'ai étudié comment AsCl^3 et AsBr^3 se comportent à l'égard des amines tertiaires grasses, des bases pyridiques et des amines tertiaires mixtes.

1° Les amines tertiaires grasses

avec AsCl^3 et AsBr^3 .

La triméthylamine et le chlorure d'arsenic.

Il se produit par addition de chlorure d'arsenic à cette amine — les deux corps étant en proportions équimolé-

culaires et dissous dans l'éther anhydre — un précipité blanc en même temps qu'il se dégage de fortes fumées blanches : ces fumées sont du chlorhydrate de triméthylamine.

La température s'élève, ce qui favorise la dissolution d'une partie du précipité formé. Si l'on attend quelques instants ou si l'on refroidit, le dépôt s'accroît.

Ce précipité blanc, cristallisé, est déliquescent. Il présente la composition suivante :

0,6192 dissous dans 100^{cm3} } 9^{cm3},35 liq.N/10 I : As = 28,34
d'eau, prélevé 20^{cm3}, em- } 13^{cm3},8 liq.N/10 AzO³Ag : Cl = 39,55
ployé }

Autre résultat :

As = 28,20
Cl = 39,80.

Or $\text{AsCl}^3 \cdot \text{Az}(\text{CH}^3)^3$, produit de l'addition d'une molécule de chlorure d'arsenic avec une molécule d'amine, renferme :

As = 31,18
Cl = 44,28

et d'autre part, $\text{AsCl}^3 \cdot 2\text{Az}(\text{CH}^3)^2$, produit de l'addition d'une molécule de chlorure avec deux molécules d'amine, renferme :

As = 25,04
Cl = 35,55.

Mais le mélange à parties égales de ces deux corps contient :

As = 28,11
Cl = 39,91.

Nous n'avons donc affaire ni à l'un ni à l'autre de ces deux produits d'addition pris isolément, mais au mélange.

Cependant, un examen, au microscope, fait très promp-

tement car le produit absorbe très rapidement l'humidité de l'air et devient pâteux, ne semble signaler qu'une sorte de cristallisation, aussi on pourrait fort bien se trouver en présence de $2\text{AsCl}^3.3\text{Az}(\text{CH}^3)^3$, de mêmes teneurs en As et Cl, naturellement que le mélange envisagé.

Vu la rapidité avec laquelle intervient l'humidité, la conclusion est difficile, sinon impossible.

La triméthylamine et le bromure d'arsenic.

Opérant dans les mêmes conditions que précédemment, on isole un produit jaune, qui absorbe l'humidité — mais moins cependant que lorsqu'il s'agissait du produit d'addition chloré.

Au microscope, on distingue des cristaux très grossièrement formés, en même temps que d'autres cristallisations très nettes et très distinctes. Il semblerait donc que l'on a affaire à un mélange — on ne remarque pas non plus de cristallisations intermédiaires entre les deux aspects.

J'ai obtenu à l'analyse :

$$0,7273 \text{ dissous dans } 100^{\text{cm}^3} \left\{ \begin{array}{l} 7^{\text{cm}^3}, 3 \text{ liq. N/10 I : As} = 18,81 \\ \text{d'eau, prélevé } 20^{\text{cm}^3}, \\ \text{employé } 10^{\text{cm}^3}, 85 \text{ liq. N/10 AzO}^3\text{Ag : Br} = 59,67 \end{array} \right.$$

Autre résultat :

$$\text{As} = 18,78$$

$$\text{Br} = 59,54$$

ce qui paraît correspondre à un mélange, en proportions égales, de $\text{AsBr}^3.\text{Az}(\text{CH}^3)^3$ et $\text{AsBr}^3.2\text{Az}(\text{CH}^3)^3$ qui renferme :

$$\text{As} = 18,68$$

$$\text{Br} = 59,79.$$

Sans l'indication donnée par le microscope, on pourrait de même hésiter et supposer comme précédemment que l'on a affaire aussi bien à $2 \text{AsBr}^3.3 \text{Az}(\text{CH}^3)^3$.

La triéthylamine et le chlorure d'arsenic.

Quelles que soient les proportions de la base que l'on ajoute à une même quantité de AsCl^3 , on obtient toujours un mélange de produits d'addition.

Si l'on emploie les deux corps réagissants en proportions équimoléculaires dans l'éther anhydre, il se forme un précipité peu abondant, de cette composition :

0,6586 dissous dans 100^{cm³} }
 d'eau, prélevé 20^{cm³}, em- }
 ployé } $\begin{cases} 8^{\text{cm}^3}, 7 \text{ liq. N/10 I : } & \text{As} = 24,76 \\ 13^{\text{cm}^3}, 1 \text{ liq. N/10 AzO}^3\text{Ag : } & \text{Cl} = 35,30 \end{cases}$

Autre résultat :

As = 24,60

Cl = 35,15.

Ces chiffres ne se rapportent ni à $\text{AsCl}^3.\text{Az}(\text{C}^2\text{H}^5)^3$:

As = 26,54

Cl = 37,69

ni à $\text{AsCl}^3.2 \text{Az}(\text{C}^2\text{H}^5)^3$:

As = 19,55

Cl = 27,77,

mais à un mélange de 75 % du premier corps et 25 % du deuxième, de teneurs intermédiaires :

As = 24,78

Cl = 35,20.

Si d'autre part, on emploie six molécules de base pour une molécule de AsCl^3 , non seulement on obtient un mélange de produits d'addition, mais les constituants du

mélange obtenu ne se trouvent pas être toujours dans un rapport constant et sont même de nature variable.

Si l'on fait varier la dilution, pour une même quantité des corps réagissants, on fait simultanément varier la température dont l'accroissement, quel qu'il soit, est dû à la formation des produits d'addition, et l'on obtient alors des mélanges, en proportions très différentes — suivant aussi le temps employé à verser la solution éthérée de chlorure arsenical dans celle de l'amine — de :



et même de :



Il arrive que l'on aboutisse à ce résultat, par exemple :

$$\left. \begin{array}{l} 0,8272 \text{ dissous dans } 100^{\text{cm}^3} \\ \text{d'eau, prélevé } 20^{\text{cm}^3}, \text{ em-} \\ \text{ployé} \end{array} \right\} \begin{array}{l} 6^{\text{cm}^3}, 2 \text{ liq. N/10 I :} \quad \text{As} = 14,05 \\ 9^{\text{cm}^3}, 4 \text{ liq. N/10 AzO}^3\text{Ag : Cl} = 20,17 \end{array}$$

qui a été obtenu par addition d'éther à la liqueur éthérée débarrassée du précipité initial. Ces chiffres correspondent à un mélange à parties égales de :



de teneurs moyennes :

$$\begin{array}{l} \text{As} = 14,13 \\ \text{Cl} = 20,08. \end{array}$$

C'est que tous ces produits d'addition se forment avec des élévations de température très voisines les unes des autres et la formation de l'un plutôt que celle de l'autre est à la merci d'une simple question de dilution, de température ou de toute autre condition.

La triéthylamine et le bromure d'arsenic.

Employant le bromure d'arsenic et cette amine en proportions équimoléculaires, dans l'éther anhydre, on obtient un précipité qui ne se dépose d'abord que partiellement. Puis celui-ci devient fluide en même temps qu'une autre quantité ruisselle le long des parois de l'erlen. Tout le précipité est alors coloré en jaune. Si l'on attend quelques minutes, cette coloration fonce et va jusqu'au brun intense. Il se produit ainsi une carbonisation, mais qui est très légère, vu les résultats trouvés :

0,5978 dissous dans 100^{cm³} }
 d'eau, prélevé 20^{cm³}, em- } 5^{cm³}, 7 liq. N/10 I : As = 17,87
 ployé } 8^{cm³}, 6 liq. N/10 AzO³ Ag : Br = 57,54

Autre résultat :

As = 17,88

Br = 57,49

ce qui correspond à $\text{AsBr}^3 \cdot \text{Az}(\text{C}^2\text{H}^5)^3$ de teneurs :

As = 18,02

Br = 57,69.

Exposant ce produit à l'air, il se veine immédiatement de blanc par formation de As_2O^3 .

La légère carbonisation signalée se remarque également lorsqu'on met en contact AsCl^3 et la base en proportions équimoléculaires, mais elle se produit beaucoup plus lentement. Abandonnant le mélange obtenu à l'abri de l'air, vingt-quatre heures après, le précipité blanc est devenu fluide et jaunâtre, puis il fonce mais sans aller jusqu'à un brun aussi intense.

2° Les bases pyridiques avec AsCl^3 et AsBr^3 .

La pyridine et le chlorure d'arsenic.

Opérant en solutions éthérées et dans le rapport de une molécule de chlorure pour une molécule d'amine, il se sépare un précipité blanc qui se ramasse en un produit amorphe et compact. L'élévation de température produite est faible, sensiblement moins forte que lorsqu'il s'agissait des amines tertiaires grasses.

Ce précipité présente cette composition :

$$0,8202 \text{ dissous dans } 100^{\text{cm}^3} \left. \begin{array}{l} \text{d'eau, prélevé } 20^{\text{cm}^3}, \text{ em-} \\ \text{ployé } \dots \dots \dots \end{array} \right\} \begin{array}{l} 9^{\text{cm}^3},55 \text{ liq.N/10 I : } \quad \text{As} = 21,83 \\ 14^{\text{cm}^3},4 \text{ liq.N/10 AzO}^3\text{Ag : Cl} = 31,16 \end{array}$$

Autre résultat :

$$\text{As} = 21,85$$

$$\text{Cl} = 31,26$$

ce qui représente : $\text{AsCl}^3.2\text{C}^5\text{H}^5\text{Az}$ renfermant :

$$\text{As} = 22,09$$

$$\text{Cl} = 31,36.$$

Ce produit absorbe très rapidement l'humidité. Il lui suffit pour ainsi dire d'apparaître à l'air pour qu'immédiatement il devienne pâteux. De tous les produits d'addition que j'ai préparés — et qui sont tous déliquescents — c'est celui-là et d'une façon générale les produits d'addition de la pyridine qui présentent le plus d'affinité pour l'humidité.

Ils attirent H^2O , ce qui entraîne une rapide dissociation, car H^2O est absorbé et par AsCl^3 qui s'altère, produisant As^3O^3 et HCl , en même temps qu'il régénère la base, et par la base qui y est très soluble, d'où par conséquent une grande instabilité.

Aussi l'analyse du produit obtenu demande-t-elle beau-

coup de promptitude ; elle doit être faite sitôt que le corps a perdu les dernières traces de dissolvant. On le verse alors immédiatement dans le ballon taré, dans lequel on doit l'hydrolyser pour le dosage.

Il en est de même en ce qui concerne le corps $\text{AsCl}^3.3\text{C}^5\text{H}^5\text{Az}$ que l'on obtient en mettant en présence, au sein de l'éther anhydre, un excès de base par rapport au chlorure d'arsenic employé.

0,4854 dissous dans 100^{cm^3} } $4^{\text{cm}^3}, 6$ liq. N/10 I : As = 17,76
 d'eau, prélevé 20^{cm^3} , em- } $6^{\text{cm}^3}, 9$ liq. N/10 AzO^3Ag : Cl = 25,23
 ployé }

Autre résultat :

As = 17,68

Cl = 25,24

(calculé pour $\text{AsCl}^3.3\text{C}^5\text{H}^5\text{Az}$: As = 17,92. — Cl = 25,44).

La pyridine et le bromure d'arsenic.

De même qu'avec la pyridine et AsCl^3 employés en proportions équimoléculaires, on obtient avec AsBr^3 :

$\text{AsBr}^3.2\text{C}^5\text{H}^5\text{Az}$.

C'est un précipité — opérant dans l'éther anhydre — qui est blanc, légèrement grisâtre, se ramassant en une masse compacte qui devient très rapidement blanche à l'air. Ce corps est tout aussi hygrométrique que le dérivé chloré.

Il présente cette composition :

0,84 dissous dans 100^{cm^3} } $7^{\text{cm}^3}, 15$ liq. N/10 I : As = 15,95
 d'eau, prélevé 20^{cm^3} , } $10^{\text{cm}^3}, 65$ liq. N/10 AzO^3Ag : Br = 50,71
 employé }

Autre résultat :

As = 16,04

Br = 50,62

(calculé pour $\text{AsBr}^3.2\text{C}^5\text{H}^5\text{Az}$: As = 15,85. — Br = 50,73).

A $\text{AsCl}^3 \cdot 3\text{C}^5\text{H}^5\text{Az}$ correspond également $\text{AsBr}^3 \cdot 3\text{C}^5\text{H}^5\text{Az}$, obtenu de même façon : par addition de AsBr^3 à un excès de base, dans l'éther anhydre.

Quoiqu'absorbant aussi l'humidité, il semble cependant présenter moins d'affinité pour elle que le dérivé chloré. Il se présente coloré en jaune très clair, presque blanc.

Dans la préparation de ces produits d'addition de la pyridine, le précipité formé et déposé de la liqueur éthérée se réunit en une masse compacte et dure, devenant friable par l'élimination totale du dissolvant.

Puis si l'air humide intervient, le produit s'agglomère à nouveau, formant un tout. Par suite de l'altération de AsCl^3 en As^2O^3 et HCl , une certaine quantité de base est libérée, qui imprègne la masse, ce qui rend l'examen microscopique souvent impossible.

La quinoléine et le chlorure d'arsenic.

La quinoléine, mise en excès par rapport au chlorure d'arsenic, en solutions éthérées, donne un précipité blanc, qui, de même que dans le cas de $\text{AsBr}^3 \cdot \text{Az}(\text{C}^2\text{H}^5)^3$, ruisselle le long des parois de l'erlen, formant finalement une masse épaisse, légèrement fluide et jaune. A l'air, ce produit se veine, de suite, de traînées blanches.

Il est ainsi constitué :

0,6231 dissous dans 100 ^{cm3}	$\left\{ \begin{array}{l} 4^{\text{cm}^3}, 4 \text{ liq. N/10 I :} \\ 6^{\text{cm}^3}, 5 \text{ liq. N/10 AzO}^3\text{Ag; Cl} \end{array} \right.$	$\text{As} = 13,24$ $\text{Cl} = 18,51$
d'eau, prélevé 20 ^{cm3} , em-		
ployé		

Autre résultat :

$\text{As} = 13,30$

$\text{Cl} = 18,60$

ce qui correspond à $\text{AsCl}^3 \cdot 3 \text{C}^9\text{H}^7\text{Az}$

qui renferme :

$$\text{As} = 13,19$$

$$\text{Cl} = 18,73.$$

Mais si l'on emploie la base et le chlorure d'arsenic molécule à molécule, on aboutit à un corps blanc-grisâtre qui est $\text{AsCl}^3 \cdot \text{C}^9\text{H}^7\text{Az}$.

Résultats obtenus :

$$0,5735 \text{ dissous dans } 100^{\text{cm}^3} \left\{ \begin{array}{l} 7^{\text{cm}^3},35 \text{ liq. N/10 I : } \text{As} = 24,03 \\ \text{d'eau, prélevé } 20^{\text{cm}^3}, \\ \text{employé } 10^{\text{cm}^3},95 \text{ liq. N/10 AzO}^3\text{Ag : Cl} = 33,89 \end{array} \right.$$

Autre résultat :

$$\text{As} = 24,15$$

$$\text{Cl} = 33,98$$

(calculé pour $\text{AsCl}^3 \cdot \text{C}^9\text{H}^7\text{Az}$: $\text{As} = 24,15$. — $\text{Cl} = 34,29$).

La quinoléine et le bromure d'arsenic.

Employés à molécules égales, la quinoléine et le bromure d'arsenic donnent de même : $\text{AsBr}^3 \cdot \text{C}^9\text{H}^7\text{Az}$. Opérant au sein de l'éther anhydre, on obtient un précipité jaune clair, très déliquescent, altérable par le fait d'un simple transvasement.

Résultats trouvés :

$$0,411 \text{ dissous dans } 100^{\text{cm}^3} \left\{ \begin{array}{l} 3^{\text{cm}^3},65 \text{ liq. N/10 I : } \text{As} = 16,65 \\ \text{d'eau, prélevé } 20^{\text{cm}^3}, \text{ em-} \\ \text{ployé } 5^{\text{cm}^3},55 \text{ liq. N/10 AzO}^3\text{Ag : Br} = 54,01 \end{array} \right.$$

Autre résultat :

$$\text{As} = 16,50$$

$$\text{Br} = 53,80$$

(calculé pour $\text{AsBr}^3 \cdot \text{C}^9\text{H}^7\text{Az}$: $\text{As} = 16,89$. — $\text{Br} = 54,05$).

3° Les amines tertiaires mixtes avec AsCl^3 et AsBr^3 .

La diméthylaniline et le chlorure d'arsenic.

L'addition de chlorure d'arsenic à la diméthylaniline, dissous tous deux dans l'éther complètement déshydraté et employés en proportions équimoléculaires, ne donne lieu à aucun précipité. La liqueur est simplement louche et incolore.

Chauffant pour concentrer par distillation, la solution devient claire, puis se colore en jaune-marron, de plus en plus intense.

Après concentration, la liqueur, à l'abri de l'air, conserve la même teinte, mais si l'on vient à ouvrir l'erien qui le contient, la solution devient immédiatement verte en même temps qu'il se dépose peu à peu un produit huileux de couleur brune. L'air intervient donc et lui seul peut provoquer ces phénomènes de coloration.

Ce produit huileux contient :

$$\left. \begin{array}{l} 0,8064 \text{ dissous dans } 100^{\text{cm}^3} \\ \text{d'eau, prélevé } 10^{\text{cm}^3}, \\ \text{employé} \end{array} \right\} \begin{array}{l} 9^{\text{cm}^3}, 5 \text{ liq. N/10 I :} \\ 14^{\text{cm}^3}, 26 \text{ liq. N/10 AzO}^3\text{Ag :} \end{array} \quad \begin{array}{l} \text{As} = 22,08 \\ \text{Cl} = 31,38 \end{array}$$

Autre résultat :

$$\text{As} = 21,85$$

$$\text{Cl} = 31,03.$$

Or $\text{AsCl}^3 \cdot \text{C}^6\text{H}^5 \cdot \text{Az}(\text{CH}^3)^2$ renferme :

$$\text{As} = 24,79$$

$$\text{Cl} = 35,20$$

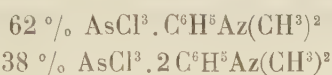
et $\text{AsCl}^3 \cdot 2\text{C}^6\text{H}^5 \cdot \text{Az}(\text{CH}^3)^2$ contient :

$$\text{As} = 17,70$$

$$\text{Cl} = 25,14$$

Ni l'un ni l'autre de ces deux produits ne répond aux chiffres donnés par les analyses. Il semble bien plutôt que l'on ait affaire à un mélange des deux et où la proportion de l'un par rapport à celle de l'autre est susceptible d'une légère variation, l'élévation de température provoquée par la combinaison de chacun d'eux étant très voisine l'une de l'autre — toutes deux s'équilibrant, pour ainsi dire —.

Ainsi le premier résultat obtenu étant un mélange de :



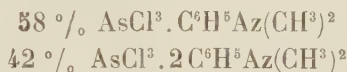
ce rapport renfermant théoriquement :

$$\begin{aligned} \text{As} &= 22,08 \\ \text{Cl} &= 31,37 \end{aligned}$$

Et l'autre résultat trouvé :

$$\begin{aligned} \text{As} &= 21,85 \\ \text{Cl} &= 31,03 \end{aligned}$$

peut être considéré comme étant constitué par un mélange de :



ce rapport contenant théoriquement :

$$\begin{aligned} \text{As} &= 21,80 \\ \text{Cl} &= 30,96. \end{aligned}$$

Or si l'on continue à observer la liqueur concentrée et le mélange qui s'y est déposé sous la forme d'un produit huileux, abandonnés à l'abri de l'air humide, on remarque successivement de curieux changements de colorations : le liquide huileux devient vert, puis quelques heures après liqueur et liquide épais sont bleu-céleste.

La solution éthérée prend ensuite un aspect de moins en moins foncé, présentant une faible fluorescence rouge, puis se décolore complètement, pendant que le produit

huileux fonce et présente une superbe fluorescence rouge. Finalement il est complètement noir.

Après quelques jours, on remarque que de cette masse épaisse — qui donne lieu à ces curieux changements de colorations — il se dépose quelques larges cristaux : lamelles hexagonales transparentes de un centimètre environ de diamètre et superposées, qui sont imprégnées du produit huileux : début de cristallisation, qui ne se poursuit d'ailleurs pas, de l'un des deux produits d'addition signalés.

La diméthylaniline et le bromure d'arsenic.

Mélangeant l'amine et le bromure d'arsenic, molécule à molécule, en solutions éthérées, on obtient une liqueur louche de coloration jaune intense.

Concentrant par distillation, la solution devient claire par suite de la chaleur, puis il se dépose de très jolis cristaux rouge-brique en aiguilles qui perdent peu à peu leur netteté. Après disparition du dissolvant, on a finalement une masse pâteuse rouge à laquelle s'est joint un liquide épais brun clair, légèrement verdâtre qui s'est déposé également

Si l'on traite ce résidu par très peu de chloroforme anhydre, en chauffant quelques instants, on le prive de la majorité du liquide huileux.

Il présente alors la composition suivante :

0,5878 dissous dans 100 ^{cm3}	}	4 ^{cm3} ,3 liq.N/10 I :	As = 13,71
d'eau, prélevé 20 ^{cm3} , em-			
ployé			

Autre résultat :

As = 13,63

Br = 42,85.

D'autre part le mélange, sans traitement préalable par le chloroforme, présente cette composition :

$$\text{As} = 13,70$$

$$\text{Br} = 42,75.$$

Ces analyses répondent à $\text{AsBr}^3 \cdot 2 \text{C}^6\text{H}^5\text{Az}(\text{CH}^3)^2$ de teneurs :

$$\text{As} = 13,46$$

$$\text{Br} = 43,08$$

et l'on a affaire à un seul et même produit qui demeure partiellement en surfusion.

Si au lieu de faire la préparation au sein de l'éther, on opère dans le chloroforme, on aboutit au même résultat, et l'on constate aussi diverses colorations.

Le mélange du bromure d'arsenic et de l'amine communique une coloration verte à la liqueur. Par la chaleur, celle-ci vire au rouge bordeaux avec fluorescence verte. Enfin on obtient par concentration, une cristallisation en aiguilles, baignant dans un produit huileux brun-marron, qui est le produit : $\text{AsBr}^3 \cdot 2 \text{C}^6\text{H}^5\text{Az}(\text{CH}^3)^2$ partiellement en surfusion.

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES PRODUITS D'ADDITION DES AMINES TERTIAIRES

Il suit de l'étude particulière de ces produits d'addition que *les amines tertiaires grasses, les bases pyridiques et les amines tertiaires mixtes, mises en présence des chlorure et bromure d'arsenic, s'unissent à ces derniers molécule à molécule ou suivant d'autres proportions, selon le rapport des corps réagissants et, parfois, selon aussi certaines conditions de l'opération.*

Ces bases, ne présentant plus de H libre, ne peuvent se prêter en effet à une substitution, avec formation de chlorhydrate ou de bromhydrate. Aussi elles s'additionnent.

Et le produit d'addition ainsi formé est en quelque sorte un « produit de juxtaposition » en ce sens que les deux constituants : amine et AsCl^3 ou amine et AsBr^3 sont vis-à-vis l'un de l'autre à l'état d'équilibre instable.

Préparés en évitant toute source possible d'oxygène, si l'on vient à les abandonner à l'air, il se produit une scission et les composants sont régénérés.

C'est que le chlorure et le bromure d'arsenic ont conservé leur affinité pour l'eau. Ils attirent l'humidité de l'air. Et cet élément de dissociation que l'on avait réussi à écarter durant la préparation intervient alors :

AsCl^3 , se comportant comme s'il était seul, tend vers As^2O^3 et HCl^+ en passant par les termes intermédiaires : $\text{AsCl}^2(\text{OH})$ et $\text{AsCl}(\text{OH})^2$ et se sépare de l'amine.

Celle-ci régénérée reprend ainsi son état, généralement liquide, et imprègne la masse.

Le terme ultime de l'altération est donc représenté par un mélange d'acide arsénieux, d'acide chlorhydrique et de base.

L'acide chlorhydrique libéré, parfois se dégage, parfois est absorbé, au fur et à mesure de sa formation, par la base.

Il arrive que certains de ces produits, qui sont généralement cristallisés, ne peuvent résister à la fin de leur préparation à un simple contact de l'air, si court soit-il. Immédiatement la dissociation a lieu et presque totale, c'est le cas — ainsi que je le disais — des produits d'addition de la pyridine en général et de $\text{AsCl}^3 \cdot 2 \text{C}^5\text{H}^5\text{Az}$ et

AsBr^3 . $2 \text{C}^3\text{H}^3\text{Az}$ en particulier, pour lesquels il est extrêmement difficile, pour ne pas dire impossible, de se soustraire à l'influence de l'humidité.

Il faut pour ces corps si facilement décomposables que le fait de l'union du chlorure ou du bromure d'arsenic à la pyridine exagère l'affinité qu'ont ces premiers corps pour l'humidité de l'air ; car, pris isolément, ceux-ci sont altérables à l'air, mais ils n'attirent pas H^2O au point que leur décomposition soit presque immédiatement totale.

Donc ces produits d'addition, très déliquescents, absorbent l'humidité pour deux raisons : d'abord parce qu'ils renferment AsCl^3 et AsBr^3 qui toujours tendent à une prompte décomposition et ensuite parce qu'ils sont produits d'addition de cette nature.

Ces deux raisons s'ajoutant, il résulte la grande instabilité qui les caractérise tous en général, à des degrés naturellement divers.

Il est facile de remarquer que les corps qui prennent naissance par le mélange du chlorure ou du bromure d'arsenic et des amines tertiaires sont de composition très variable, suivant d'abord les proportions mises en présence.

Employant les corps réagissants en proportions équimoléculaires, on constate qu'ils s'ajoutent simplement l'un à l'autre ou bien donnent : une molécule de AsCl^3 ou AsBr^3 pour 2 molécules d'amine.

Tandis que si l'on vient à mettre un excès de base par rapport au chlorure ou au bromure on a généralement : une molécule de AsCl^3 ou AsBr^3 pour 3 molécules d'amine.

Seulement il peut intervenir, ici surtout, des conditions susceptibles de faire varier les résultats : la plus ou moins grande quantité de dissolvant employé, la température,

la durée de l'opération. C'est le cas par exemple de la triéthylamine avec AsCl^3 .

Le résultat de la réaction, dans ce cas, est représenté par l'obtention d'un mélange de produits d'addition renfermant des nombres différents de molécules d'amine pour une seule molécule de chlorure d'arsenic. Et les conditions qui interviennent ont pour objet de « favoriser ou d'empêcher la formation de l'un ou l'autre de ces produits ».

C'est que ces corps, en se formant, présentent des élévations de température très faibles ou relativement faibles en même temps que très voisines les unes des autres. Il s'ensuit qu'une question de dilution ou de température ou de durée d'opération suffit pour donner des résultats différents.

Il résulte en outre de l'examen de ces produits d'addition que la même base ne se comporte pas nécessairement avec le chlorure d'arsenic de la même façon qu'avec le bromure. Souvent, évidemment, on aboutit à des produits d'addition semblables dans l'un et l'autre cas; mais souvent aussi les résultats sont différents. Ainsi pour ne citer qu'un exemple : la diméthylaniline, qui avec AsCl^3 donne un mélange de $\text{AsCl}^3 \cdot \text{C}^6\text{H}^5 \cdot \text{Az}(\text{CH}^3)^2$ et de $\text{AsCl}^3 \cdot 2\text{C}^6\text{H}^5 \cdot \text{Az}(\text{CH}^3)^2$ alors qu'avec AsBr^3 on obtient un produit unique : $\text{AsBr}^3 \cdot 2\text{C}^6\text{H}^5 \cdot \text{Az}(\text{CH}^3)^2$.

Quant à ce qui a trait à l'aptitude réactionnelle de ces amines avec AsCl^3 et AsBr^3 , j'ai constaté que les amines tertiaires grasses, en s'additionnant, présentent une élévation de température plus forte que les bases pyridiques qui, elles-mêmes, dégagent plus de chaleur que les amines mixtes.

CHAPITRE V

ÉTUDE DE QUELQUES ALCALOÏDES DANS LEURS RAPPORTS AVEC AsCl^3 et AsBr^3 .

La méthode que j'ai utilisée pour faire réagir AsCl^3 et AsBr^3 , sur quelques alcaloïdes : strychnine, brucine, codéine et pour séparer les produits qui prennent naissance est commune à toutes ces préparations.

Elle est basée sur ce fait que les produits formés sont moins solubles dans l'éther de pétrole que les alcaloïdes eux-mêmes.

Ceux-ci se dissolvent aisément dans le chloroforme et une addition de chlorure ou bromure arsenical ne provoque au sein de ce dissolvant aucun précipité. Tandis que si à la solution chloroformique de l'alcaloïde on ajoute une quantité d'éther de pétrole — qui le dissout difficilement — strictement suffisante pour constituer en quelque sorte une solution éthéro-chloroformique saturée et si l'on vient à verser dans cette liqueur le chlorure ou le bromure, on produit immédiatement un précipité.

C'est le résultat de la réaction qui, soluble dans le chloroforme, se sépare grâce à la présence de l'éther de pétrole.

Le mélange de chloroforme et d'éther qui dissout encore l'alcaloïde ne tient donc plus en dissolution le produit de la réaction des chlorure et bromure d'arsenic sur ce corps.

§ I. Brucine, Codéine, Strychnine avec AsBr^3 .

La brucine et le bromure d'arsenic.

La brucine est dissoute dans le chloroforme, lavé pour le priver de l'alcool qu'il contient pour sa conservation, et qui altérerait AsBr^3 , puis desséché au contact de l'anhydride phosphorique. A cette solution, on ajoute de l'éther de pétrole jusqu'à ce qu'elle présente un louche persistant, ce qu'il ne faut pas dépasser vu que l'on provoquerait un précipité de l'alcaloïde qui y est très peu soluble.

Puis on fait tomber, opérant à l'abri de l'air, une quantité équimoléculaire de bromure d'arsenic dissous dans le moins possible de chloroforme. Il se produit immédiatement un précipité blanc cristallisé lequel se ramasse en un tout très dur qui devient friable quand le produit a perdu les dernières traces de dissolvant.

Etant donné qu'il est déliquescent, il importe que l'on opère le plus promptement possible pour se mettre à l'abri de toute atteinte de la part de l'humidité de l'air.

Ce précipité présente la composition suivante :

$$\begin{array}{l} 0,732 \text{ dissous dans } 100\text{cm}^3 \\ \text{d'eau, prélevé } 20\text{cm}^3, \text{ employé } \dots \dots \dots \end{array} \left\{ \begin{array}{l} 3\text{cm}^3,6 \text{ liq. N/10 I : } \quad \text{As} = 9,22 \\ 5\text{cm}^3,5 \text{ liq. N/10 AzO}^3\text{Ag : } \text{Br} = 30,05 \end{array} \right.$$

Or le produit d'addition $\text{C}^{23}\text{H}^{26}\text{Az}^2\text{O}^4 \cdot \text{AsBr}^3$ contient :

$$\begin{array}{l} \text{As} = 10,57 \\ \text{Br} = 33,85. \end{array}$$

Nous n'avons donc pas affaire à ce corps pas plus qu'à $3\text{C}^{23}\text{H}^{26}\text{Az}^2\text{O}^4 \cdot 2\text{AsBr}^3$ qui renferme :

$$\begin{array}{l} \text{As} = 8,27 \\ \text{Br} = 26,48 \end{array}$$

dont les teneurs en As et Br ne sont pas plus voisines des résultats trouvés.

Mais le mélange, en proportions égales, de ces deux corps contient :

$$\text{As} = 9,42$$

$$\text{Br} = 30,46$$

chiffres qui concordent avec les données de l'analyse de même qu'avec cet autre résultat :

$$\text{As} = 9,21$$

$$\text{Br} = 30$$

0,9865 dissous dans 100^{cm³} d'eau, prélevé { 4^{cm³},85 liq. N/10 I
20^{cm³}, employé. { 7^{cm³},4 liq. N/10 AzO³Ag

Donc la brucine et le bromure d'arsenic, mis en présence en proportions équimoléculaires, s'additionnent, l'alcaloïde fonctionnant comme base tertiaire. Et de même qu'il arrive, dans la même réaction, pour certaines de ces bases, on aboutit à un mélange de produits qui sont C²³H²⁶Az²O⁴.AsBr³ et 3 C²³H²⁶Az²O⁴.2 AsBr³ à moins que ce soit 4 C²³H²⁶Az²O⁴.3 AsBr³.

La codéïne et le bromure d'arsenic.

Opérant avec cet alcaloïde, avec le même soin pour éviter l'humidité de l'air et suivant le même mode que précédemment, on sépare un précipité cristallisé, également très hygrométrique, répondant aux analyses suivantes :

0,8326 dissous dans 100^{cm³} { 5^{cm³} liq. N/10 I : As = 11,25
d'eau, prélevé 20^{cm³}, { 7^{cm³},4 liq. N/10 AzO³Ag : Br = 35,55
employé

Autre résultat :

$$\text{As} = 11,29$$

$$\text{Br} = 35,40$$

chiffres qui ne correspondent ni à $C^{18}H^{21}AzO^3.AsBr^3$:

$$As = 12,24$$

$$Br = 39,08$$

ni à $3 C^{18}H^{21}AzO^3.2 AsBr^3$:

$$As = 9,82$$

$$Br = 31,43$$

mais qui se rapportent à un mélange, en quantités égales, de ces deux corps, soit :

$$As = 11,04$$

$$Br = 35,25$$

à moins que l'on ait affaire à $4 C^{18}H^{21}AzO^3.3 AsBr^3$ qui présente les mêmes teneurs.

La strychnine et le bromure d'arsenic.

La quantité d'éther de pétrole qu'il est nécessaire d'ajouter à la solution chloroformique de l'alcaloïde est moins grande que dans les deux cas précédents, vu que la strychnine y est moins soluble encore.

Le précipité obtenu contient :

$$0,7878 \text{ dissous dans } 100^{cm^3} \left\{ \begin{array}{l} 4^{cm^3}, 4 \text{ liq. N/10 I : } As = 10,47 \\ \text{d'eau, prélevé } 20^{cm^3}, \text{ em-} \\ \text{ployé } \dots \dots \dots 6^{cm^3}, 5 \text{ liq. N/10 AzO}^3 Ag : Br = 33 \end{array} \right.$$

Autre résultat :

$$As = 10,59$$

$$Br = 33,04$$

ce qui représente, comme précédemment, ou bien un mélange de 50 % de $C^{21}H^{22}Az^2O^2.AsBr^3$ et 50 % de $3 C^{21}H^{22}Az^2O^2.2 AsBr^3$, qui répond à la composition suivante :

$$As = 10,37$$

$$Br = 33,19$$

ou bien $4 C^{21}H^{22}Az^2O^2.3 AsBr^3$.

EN RÉSUMÉ, ces alcaloïdes mis en présence du bromure d'arsenic en proportions équimoléculaires s'additionnent avec ce dernier. Le résultat de la réaction se représente ou bien par une égale tendance à s'ajouter molécule à molécule ou dans les proportions de trois molécules d'alcaloïde pour deux molécules de bromure ou bien par la formation d'un produit unique : 4 molécules d'amine plus 3 molécules de bromure.

La préparation de ces produits d'addition demande les mêmes soins que lorsqu'il s'agit de produits d'addition des amines tertiaires, vu qu'ils sont doués de la même instabilité. L'humidité les décompose rapidement, d'où la nécessité d'opérer au sein d'un dissolvant parfaitement deshydraté et d'user d'un alcaloïde totalement privé d'eau de cristallisation. Néanmoins ils sont moins déliquescents que ces derniers corps.

Vu qu'il n'entre dans leur composition, ni OH phénolique, ni OH alcoolique qui puisse atteindre AsBr^3 , ces produits d'addition sont obtenus intacts, dans ces conditions, au même titre que ceux que donnent les amines tertiaires et les bases pyridiques.

§ II. Brucine, Codéine, Strychnine avec AsCl^3 .

La brucine et le chlorure d'arsenic.

Ajoutant le chlorure d'arsenic, dissous dans la plus petite quantité possible de chloroforme à une solution de brucine dans le mélange de chloroforme et d'éther de pétrole, les deux corps réagissants étant employés en proportions équimoléculaires, on obtient un précipité blanc, amorphe, qui forme une masse blanche, très légèrement jaunâtre.

Il présente cette composition :

0,8486 dissous dans 100^{cm3} }
 d'eau, prélevé 20^{cm3}, em- } 5^{cm3},35 liq. N/10 I : As = 12,25
 ployé } 6^{cm3},6 liq. N/10 AzO³Ag : Cl = 14,34

ce qui ne répond ni à $C^{23}H^{26}Az^2O^4 \cdot AsCl^3$ qui contient :

As = 13,03

Cl = 18,50

ni à $3 C^{23}H^{26}Az^2O^4 \cdot 2 AsCl^3$ renfermant :

As = 9,70

Cl = 13,78

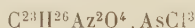
non plus qu'au mélange, en proportions égales, de ces deux corps dont les teneurs en As et Cl sont :

As = 11,36

Cl = 16,14

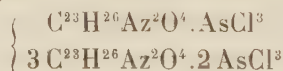
ni qu'à $4 C^{23}H^{26}Az^2O^4 \cdot 3 AsCl^3$.

Or c'est de ce dernier corps ou du mélange des deux autres que le résultat trouvé est le plus voisin ; mais on ne peut pas dire, par exemple, que la teneur en As, plus forte que 11,36, peut être attribuée à la présence, dans le mélange, d'une quantité de



plus grande que 50 %, car il s'ensuivrait pour le Cl une augmentation proportionnelle et 16,14, teneur en Cl du mélange, serait par le fait même également dépassé, alors que le produit obtenu n'en contient que 14,34 %.

Une explication semble logique : c'est que l'on a bien affaire au mélange



mais que celui-ci a subi une altération.

Et cette altération qui se traduit par un excès d'arsenic à côté d'une perte de chlore serait due à la transforma-

tion d'une portion de AsCl^3 par l'humidité. Il se formerait de ce fait durant la filtration As^2O^3 — ou les termes intermédiaires : $\text{AsCl}^2(\text{OH})$ et $\text{As Cl}(\text{OH})^2$ — qui souillerait le produit, en même temps que de l'acide chlorhydrique serait libéré ; et comme celui-ci est entraîné par le dissolvant, il s'ensuit une perte de chlore.

A une augmentation de As correspond ainsi une perte proportionnelle de Cl.

Le résultat de l'action de AsCl^3 sur la brucine serait donc le même que celui que l'on obtient avec cet alcaloïde et AsBr^3 , mais *le produit formé subirait l'action de l'humidité de l'air*. Il serait seulement moins stable que celui-là, puisque les mêmes précautions prises, durant la préparation, pour écarter toute intervention possible de l'humidité de l'air ne permettent pas dans ce cas de s'y soustraire.

La codéïne et le chlorure d'arsenic.

Il se précipite, par le mélange des corps réagissants, fait dans les mêmes conditions que précédemment, un produit blanc cristallisé qui répond aux analyses suivantes :

0,7687 dissous dans 100^{cm^3} d'eau, prélevé 20^{cm^3} , employé.

{	$5^{\text{cm}^3}, 8$ liq. N/10 I :	As = 14,14
	$7^{\text{cm}^3}, 65$ liq. N/10 AzO^3Ag :	Cl = 17,66

Autre résultat :

As = 14,20

Cl = 17,53

ce qui semble se rapporter à un mélange en quantités égales de $\text{C}^{18}\text{H}^{21}\text{AzO}^3 \cdot \text{AsCl}^3$ et de $3 \text{C}^{18}\text{H}^{21}\text{AzO}^3 \cdot 2 \text{AsCl}^3$, contenant :

As = 13,75

Cl = 19,52

ou à $4 \text{C}^{18}\text{H}^{21}\text{AzO}^3 \cdot 3 \text{AsCl}^3$, mais dont AsCl^3 a subi un début d'altération par l'humidité, ce qui augmente la teneur en As, provoquant en même temps une perte de Cl.

Ici aussi nous ne pouvons avoir affaire qu'à une altération, car une proportion plus forte de



entraînerait une augmentation et de Cl et de As, l'un et l'autre croissant forcément ensemble, et une quantité plus forte que 50 % de



diminuerait et As et Cl dans des proportions également les mêmes.

La strychnine et le chlorure d'arsenic.

Le produit qui se précipite, par addition de AsCl^3 à la solution éthérochloroformique de strychnine contient :

0,961 dissous dans 100cm^3 } 7cm^3 liq. N/10 I : As = 13,65
 d'eau, prélevé 20cm^3 , em- } $8\text{cm}^3,9$ liq. N/10 $\text{AzO}^3\text{Ag} : \text{Cl} = 16,43$
 ployé }

Autre résultat :

As = 13,65

Cl = 16,32

ce que l'on peut rapprocher du mélange $\text{C}^{21}\text{H}^{22}\text{Az}^2\text{O}^2 \cdot \text{AsCl}^3$ et $3 \text{C}^{21}\text{H}^{22}\text{Az}^2\text{O}^3 \cdot 2 \text{AsCl}^3$ en quantités égales, qui présente cette composition :

As = 12,76

Cl = 18,12

ou de $4 \text{C}^{21}\text{H}^{22}\text{Az}^2\text{O}^2 \cdot 3 \text{AsCl}^3$.

On se trouve donc en face de la même augmentation de As par rapport à la même diminution de Cl, ce qu'il ne semble guère possible d'attribuer qu'à une altération.

POUR CONCLURE, les dérivés d'addition de ces alcoïdes et du chlorure d'arsenic, qui se forment par le mélange des constituants en proportions équimoléculaires et dans les mêmes conditions que lorsqu'il s'agit de AsBr^3 , semblent donc présenter cette particularité, qu'ils ne peuvent échapper, durant leur préparation, à l'influence de l'humidité, en dépit des plus grandes précautions prises.

CHAPITRE VI

L'ANTIPYRINE AVEC AsCl^3 et AsBr^3 .

L'antipyrine et le bromure d'arsenic.

Si à une solution d'antipyrine dans le chloroforme deshydraté et privé d'alcool, on ajoute une proportion équimoléculaire de bromure d'arsenic dissous dans le même solvant, il se sépare immédiatement un produit sirupeux jaune dont la quantité augmente peu à peu durant les quelques heures qui suivent la préparation. Ce produit, isolé et débarrassé du chloroforme qu'il peut avoir entraîné renferme :

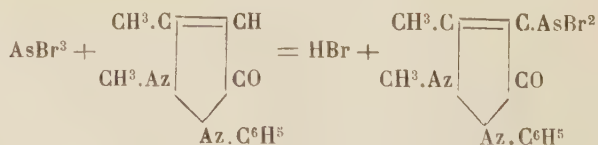
$$0,984 \text{ dissous dans } 100^{\text{cm}^3} \left\{ \begin{array}{l} 8^{\text{cm}^3}, 3 \text{ liq. N/10 I : } \text{As} = 15,81 \\ \text{d'eau, prélevé } 20^{\text{cm}^3}, \text{ em-} \\ \text{ployé } \dots \dots \dots 44^{\text{cm}^3} \text{ liq. N/10 AzO}^3\text{Ag : Br} = 44,74 \end{array} \right.$$

Or $\text{C}^{11}\text{H}^{12}\text{Az}^2\text{O}.\text{AsBr}^3$, produit résultant de l'addition d'une molécule d'antipyrine avec une molécule de bromure arsénical, renferme :

$$\begin{array}{l} \text{As} = 14,91 \\ \text{Br} = 47,74. \end{array}$$

Ces deux rapports ne concordent donc pas.

C'est que l'antipyrine qui est une base tertiaire et qui, de ce fait, peut se prêter à une addition avec AsBr^3 est capable en même temps de se substituer par l'H de CH relié à la double valence, suivant l'équation :



En sorte que l'action de AsBr^3 sur le diméthylphénylpyr-razolone est complexe, puisque l'on peut obtenir simultanément et un produit d'addition et un produit de substitution.

Nous n'avons pas affaire exclusivement à un produit de substitution, vu que ce corps est ainsi constitué :

$$\text{As} = 47,77$$

$$\text{Br} = 37,91.$$

Mais les chiffres, obtenus par l'analyse, correspondent très exactement à un mélange de :

$$\left\{ \begin{array}{l} 69 \text{ }^{\circ}/_{\circ} \text{ de } \text{C}^{11}\text{H}^{12}\text{Az}^2\text{O}.\text{AsBr}^3 \\ 31 \text{ }^{\circ}/_{\circ} \text{ de } \text{C}^{11}\text{H}^{11}\text{Az}^2\text{O}.\text{AsBr}^2 \end{array} \right.$$

rapport qui présente les teneurs suivantes :

$$\text{As} = 45,78$$

$$\text{Br} = 44,66.$$

Je citerai encore, comme autre exemple, ce résultat :

$$\left\{ \begin{array}{l} 64 \text{ }^{\circ}/_{\circ} \text{ de } \text{C}^{11}\text{H}^{12}\text{Az}^2\text{O}.\text{AsBr}^3 \\ 36 \text{ }^{\circ}/_{\circ} \text{ de } \text{C}^{11}\text{H}^{12}\text{Az}^2\text{O}.\text{AsBr}^2. \end{array} \right.$$

Les deux réactions d'addition et de substitution ont donc lieu **simultanément**, mais la réaction d'addition semble plus apte à se produire.

L'antipyrine et le chlorure d'arsenic.

L'addition de chlorure d'arsenic à la solution chloroformique d'antipyrine ne donne lieu à aucun précipité. Mais si l'on vient à ajouter, à la liqueur, de l'éther de pétrole, un louche apparaît d'abord, auquel fait suite un dépôt d'un liquide jaune épais de même aspect que dans l'opération précédente.

Après élimination, sous la cloche à vide, du dissol-

vant entraîné, ce produit présente cette composition :

$$0,975 \text{ dissous dans } 100^{\text{cm}^3} \left\{ \begin{array}{l} 41^{\text{cm}^3}, 1 \text{ sol. N/10 I : } \text{As} = 21,34 \\ \text{d'eau, prélevé } 20^{\text{cm}^3}, \text{ em-} \\ \text{ployé } \dots \dots \dots \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} 43^{\text{cm}^3}, 85 \text{ sol. N/10 AzO}^3\text{Ag:Cl} = 25,21 \end{array} \right.$$

ce qui ne répond pas plus au produit d'addition $\text{C}^{11}\text{H}^{12}\text{Az}^2\text{O}.\text{AsCl}^3$, qui contient :

$$\begin{array}{l} \text{As} = 20,29 \\ \text{Cl} = 28,82 \end{array}$$

qu'au produit de substitution $\text{C}^{11}\text{H}^{11}\text{Az}^2\text{O}.\text{AsCl}^2$ qui renferme :

$$\begin{array}{l} \text{As} = 22,52 \\ \text{Cl} = 21,32 \end{array}$$

tandis que les chiffres trouvés correspondent très exactement à :

$$\left\{ \begin{array}{l} 48 \% \text{ de } \text{C}^{11}\text{H}^{11}\text{Az}^2\text{O}.\text{AsCl}^2 \\ 52 \% \text{ de } \text{C}^{11}\text{H}^{12}\text{Az}^2\text{O}.\text{AsCl}^3 \end{array} \right.$$

rapport qui correspond aux teneurs suivantes

$$\begin{array}{l} \text{As} = 21,35 \\ \text{Cl} = 28,21. \end{array}$$

De même, un autre essai a signalé :

$$\left\{ \begin{array}{l} 49 \% \text{ de } \text{C}^{11}\text{H}^{11}\text{Az}^2\text{O}.\text{AsCl}^2 \\ 51 \% \text{ de } \text{C}^{11}\text{H}^{12}\text{Az}^2\text{O}.\text{AsCl}^3 \end{array} \right.$$

L'antipyrine est donc susceptible de s'additionner avec AsCl^3 , en tant qu'amine tertiaire, mais par l'H de CH peut également se substituer et les deux aptitudes réactionnelles semblent ici également fortes.

CHAPITRE VII

L'AMMONIAQUE AVEC AsCl^3 et AsBr^3 .

L'ammoniaque et le chlorure d'arsenic.

Envoyant un courant d' AzH^3 gazeux bien desséché dans une dissolution de chlorure d'arsenic dans l'éther anhydre, il se produit un précipité blanc en même temps qu'une forte élévation de température, qui croît tant que AzH^3 est absorbé par la solution arsenicale.

Puis la température baisse rapidement, ce qui semble dû à une vaporisation de l'éther par le gaz en excès : indice de la fin de la réaction.

Le produit, séparé et abandonné sous la cloche à vide en présence d'anhydride phosphorique durant une demi-heure, répond aux analyses suivantes :

0,6875 dissous dans 100 ^{cm3}	{	8 ^{cm3} ,6 liq. N/10 I	As = 23,45
d'eau, prélevé 20 ^{cm3} , em-		42 ^{cm3} ,95 liq. N/10 AzO^3Ag	Cl = 33,43
ployé.			

Autre résultat :

As = 23,42

Cl = 33,40

ce qui représente $(\text{AzH}^3)^8\text{AsCl}^3$ renfermant :

As = 23,62

Cl = 33,54.

Ce corps abandonné dans le vide durant 40 heures perd

son odeur d'ammoniaque qu'il exhalait et renferme alors :

$$\begin{array}{l} 1,015 \text{ dissous dans } 100^{\text{cm}^3} \\ \text{d'eau, prélevé } 20^{\text{cm}^3}, \\ \text{employé} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} 15^{\text{cm}^3}, 1 \text{ liq. N/10 I :} \\ 23^{\text{cm}^3}, 05 \text{ liq. N/10 AzO}^3\text{Ag : Cl} \end{array} \right. \begin{array}{l} \text{As} = 27,89 \\ \text{Cl} = 40,30 \end{array}$$

Autre résultat :

$$\text{As} = 28,05$$

$$\text{Cl} = 40,04$$

ce qui correspond à $(\text{AzH}^3)^5\text{AsCl}^3$ qui renferme :

$$\text{As} = 28,14$$

$$\text{Cl} = 39,96.$$

Il y a donc eu perte d'ammoniaque par le séjour dans le vide et cette perte, par un séjour plus long, ne s'accroît pas.

Avec $(\text{AzH}^3)^5\text{AsCl}^3$ on a par conséquent affaire à un produit d'addition de composition nettement déterminée et stable.

L'ammoniaque et le bromure d'arsenic.

Envoyant, de même que lorsqu'il s'agit de AsCl^3 , un courant d' AzH^3 sec dans une dissolution éthérée de bromure arsénical, on isole un produit qui répand une odeur d'ammoniaque, qu'il perd après 10 heures de séjour dans le vide.

Il présente alors la composition suivante :

$$\begin{array}{l} 0,9872 \text{ dissous dans } 100^{\text{cm}^3} \\ \text{d'eau, prélevé } 20^{\text{cm}^3}, \\ \text{employé} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} 9^{\text{cm}^3}, 75 \text{ liq. N/10 I :} \\ 14^{\text{cm}^3}, 85 \text{ liq. N/10 AzO}^3\text{Ag : Br} \end{array} \right. \begin{array}{l} \text{As} = 18,51 \\ \text{Br} = 60,17 \end{array}$$

Autre résultat :

$$\text{As} = 18,56$$

$$\text{Br} = 60,10$$

ce qui représente :



qui renferme :

$$\text{As} = 18,75$$

$$\text{Br} = 60.$$

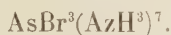
Vis-à-vis de l'humidité de l'air, ces produits de l'addition de AzH^3 avec le chlorure et le bromure d'arsenic présentent la même instabilité que les produits d'addition donnés par les bases tertiaires grasses et aromatiques, avec cette différence qu'ils ne sont pas déliquescents. Autrement dit, AsCl^3 et AsBr^3 conservent simplement leur affinité pour H^2O et celle-ci ne s'accroît pas par le fait de l'union de ces corps avec le gaz ammoniac.

Je signalerai, en terminant, les produits d'addition des chlorure et bromure d'arsenic avec l'ammoniaque, qui ont déjà été préparés.

Ce sont $\text{AsCl}^3(\text{AzH}^3)^3$ isolé par Persoz ⁽¹⁾; $\text{AsCl}^3(\text{AzH}^3)^7$ trouvé par Rose ⁽²⁾.

Besson ⁽³⁾ a préparé de même $\text{AsCl}^3(\text{AzH}^3)^4$ et un solide jaune paille répondant à la formule $\text{AsBr}^3(\text{AzH}^3)^3$.

Auparavant Laudan ⁽⁴⁾ avait isolé également :



(1) Persoz, *An. Ch. Ph.* **44**, 320. 1830.

(2) Rose, *An. Ph. Chem. Pogg.*, **52**, 62. 1841.

(3) Besson, *C. R.* **110**, 1258. 1890.

(4) Laudan, *Inaug. Dissert.*, Berlin. 1888.

CONCLUSIONS

I. — Le chlorure d'arsenic et le bromure d'arsenic donnent avec l'aniline un monochlorure et un monobromure qui sont bien ceux qui ont été décrits par MM. Auschütz et Weyer, qui les considéraient comme des « dianilides monochlorés et monobromés » correspondant aux chlorure et bromure d'arsenic.

II. — Contrairement à ce qui a été dit par MM. Auschütz et Weyer, je n'ai pu isoler les « anilides dichlorés et dibromés », qui, suivant ces auteurs, prendraient naissance par l'action de l'aniline sur le chlorure et le bromure d'arsenic.

III. — Les dianilides arsenicaux chlorés et bromés sont altérés par l'humidité de l'air et décomposés partiellement avec formation d'anhydride arsénieux.

IV. — Les dianilides monochlorés et monobromés qui résultent de l'action du chlorure et du bromure d'arsenic sur les homologues supérieurs de l'aniline sont très facilement décomposés par l'humidité de l'air avec formation d'anhydride arsénieux et pour cette raison « ne peuvent jamais être obtenus à l'état de pureté ».

J'ai pu constater ce fait en étudiant l'action des chlorure et bromure d'arsenic sur :

a) les amines phénoliques primaires (toluidines, xylidine);

b) les amines phénoliques secondaires (diphénylamine).

V. — Le même fait a été constaté, en étudiant l'action des chlorure et bromure d'arsenic sur :

a) les amines alcooliques primaires grasses (méthylamine, éthylamine);

b) les amines alcooliques primaires aromatiques (benzylamine);

c) les amines alcooliques secondaires grasses (diméthylamine, diéthylamine);

d) les amines mixtes secondaires (méthylaniline; éthylaniline).

VII. — Les chlorure et bromure d'arsenic donnent des composés d'addition avec :

a) les amines tertiaires grasses (triméthylamine, tryéthylamine).

b) les amines tertiaires mixtes (diméthylaniline);

c) les bases pyridiques (pyridine, quinoléine).

VII. — Les chlorure et bromure d'arsenic donnent également des produits d'addition multiples avec les alcaloïdes étudiés (codéine, strychnine, brucine).

VIII. — Les chlorure et bromure d'arsenic donnent avec l'antipyrine un mélange de produits d'addition et de produits de substitution.

IX. — L'action des chlorure et bromure d'arsenic sur l'ammoniaque m'a permis d'isoler de nouveaux composés d'addition non encore décrits.

VU ET APPROUVÉ :

Nancy, le 8 Novembre 1913.

Le Directeur de l'Ecole Supérieure de Pharmacie,

Docteur L. BRUNTZ.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Nancy, le 9 Novembre 1913.

Le Recteur de l'Académie,

Ch. ADAM,

Correspondant de l'Institut.

